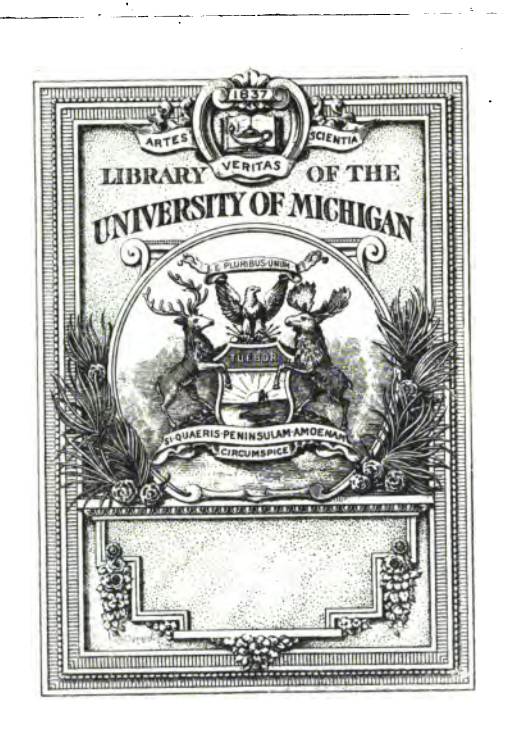
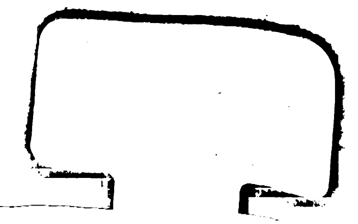




VORLESUNGEN

ÜBER

DIE MECHANISCHE THEORIE

DER WÄRME.

VON

DR. C. NEUMANN,

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

LEIPZIG,

DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER.

1875.

SEINEM

HOCHVEREHRTEN FREUNDE

HERRN PROFESSOR E. REUSCH

ZU TUEBINGEN

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Vorwort.

Die Vorlesungen, welche ich hiermit veröffentliche, und welche ich zu wiederholten Malen theils in Tübingen theils in Leipzig gehalten habe, beruhen auf einem sorgfältigen Studium der Schriften von *Carnot, Clapeyron, Mayer, Clausius, Thomson, Kirchhoff, Jochmann, Zeuner, Verdet, Briot,* u. A., namentlich aber auch auf den Vorträgen meines Vaters an der Königsberger Universität.

Ein eigenthümlicher Vorzug der letztern gegenüber allen andern mir bekannten Darstellungen besteht in der rechtzeitigen Einführung der sogenannten calorischen (oder adiabatischen) Curven. In der That sind diese Curven von derselben fundamentalen Bedeutung, wie die Curven constanten Volumens, constanten Drucks und constanter Temperatur; und hieraus folgt, dass die ganze Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie an Einfachheit und Klarheit gewinnen muss, sobald man jene vier Curvensysteme zu gleicher Zeit und als gleichberechtigte einander parallel stehende Begriffe einführt. Solches ist im vorliegenden Werke geschehen, nach dem Vorgange meines Vaters; und zwar habe ich den Parameter der calorischen Curven mit u (resp. U) bezeichnet, während die Parameter der drei andern Curvensysteme in üblicher Weise durch v, p, t angedeutet sind*).

Die mechanische Wärmetheorie zeichnet sich vor den übrigen physikalischen Disciplinen dadurch aus, dass sie nicht

---

*) Ich erwähne solches absichtlich, um Missverständnissen vorzubeugen. Denn die von mir benutzte (fast durchweg den Vorlesungen meines Vaters entsprechende) Bezeichnungsweise ist in vielen Puncten von der *Clausius*'schen verschieden. So z. B. nenne ich u oder U den Parameter der calorischen Curven, während *Clausius* unter U die Energie der betrachteten Substanz versteht. Diese Energie bezeichne ich meinerseits mit E, respective mit E oder H oder η.

auf irgend welchen Hypothesen über die Molecularconstitution der betreffenden Körper, sondern auf wenigen allgemeinen Grundsätzen beruht. Diese bestehen in dem *Princip der Energie* und in dem *Clausius'schen Princip.* Das erste lautet (vgl. pg. 19):

Für jeden Körper existirt eine Energiefunction, d. i. eine vom augenblicklichen Zustande des Körpers abhängende Function, welche die Eigenschaft hat, in jedem Zeitraum um ebensoviel anzuwachsen, als die dem Körper während dieses Zeitraumes von Aussen zugeführte Arbeit und Wärme beträgt. Und in ähnlicher Weise lautet das Princip für ein *System* von Körpern.

Andererseits kann das zweite Princip, falls man eine möglichst kurze Ausdrucksweise haben will, durch den Satz ausgesprochen werden:

Die Wärme besitzt die Eigenschaft, niemals von selber aus einem kälteren in einen wärmeren Körper überzugehen.

Will man indessen mancherlei Einwände (wie z. B. auch den bekannten und scharfsinnigen *Hirn*'schen Einwand) vermeiden, so empfiehlt sich für dieses *Clausius'sche Princip* folgende etwas umständlichere Ausdrucksweise (vgl. pg. 69 u. 81):

Die Resultate der während eines gegebenen Zeitraumes erfolgten Processe sind niemals von der Art, dass sie durch blosse Berührung zweier Körper (und den dabei stattfindenden Wärmeaustausch) wieder rückgängig werden können. — Mit andern Worten: *Sie sind niemals von der Art, dass durch blosse Berührung zweier Körper der Zustand zu Ende des Zeitraums in den anfänglichen wieder zurückkehren kann.*

Die drei ersten Capitel des vorliegenden Werkes handeln ausschliesslich vom *Princip der Energie*; und zwar soll das erste Capitel einigermassen Auskunft geben über die Art und Weise, in welcher dieses Princip entstanden ist einerseits aus dem bekannten Princip der lebendigen Kraft*) welches in

*) Bei dieser Gelegenheit sei eine Bemerkung gestattet, welche für die Zukunft der mechanischen Wärmetheorie vielleicht nicht ohne Bedeutung ist. Bezeichnet man bei irgend einem mechanischen Problem die das Princip der lebendigen Kraft repräsentirende Formel durch

der Mechanik und Physik schon von *Daniel Bernoulli* mit grossem Erfolg gehandhabt wurde, und andererseits aus dem Princip der Aequivalenz zwischen Arbeit und Wärme, welches in bestimmter Weise wohl zuerst durch *Mayer* ausgesprochen, und später von *Joule* durch sorgfältige Experimente bestätigt wurde. — Das zweite und dritte Capitel handeln von der Anwendung des Princips auf gasförmige Substanzen.

Sodann folgt im vierten Capitel das *Clausius'sche Princip* und der hieraus entspringende *Carnot'sche Satz.* Daneben wird im Vorübergehen bemerkt, dass man diesen Satz auch ableiten kann aus einem etwas andern Princip, welches (mit dem *Clausius'*schen ungefähr gleichzeitig) von *Thomson* aufgestellt worden ist. Der *Carnot'sche Satz* bietet die Mittel zur Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie für beliebige Substanzen, so z. B. auch zur Deduction der von *Kirchhoff* aufgestellten Formeln.

Ueberhaupt ist mit diesem vierten Capitel die Entwickelung der eigentlichen Theorie im Wesentlichen vollendet. Die

---

$$f(q_1, q_2, q_3, \ldots\ldots, q_1', q_2', q_3' \ldots\ldots) = \text{Const.}, \tag{1.}$$

wo die q die independenten Variablen und die q' ihre Ableitungen nach der Zeit vorstellen; so kann der Fall eintreten, dass die Function f in mehrere Glieder zerfällt:

$$f = \varphi + \psi + \chi + \cdots\cdot, \tag{2.}$$

von denen jedes eine gewisse Anzahl der q nebst den zugehörigen q' enthält, hingegen frei ist von den in den übrigen Gliedern enthaltenen q und q'. Alsdann zerfällt das Princip der lebendigen Kraft (1.) in ebenso viele Formeln, als Glieder der genannten Art vorhanden sind, nämlich in die Formeln:

$$\begin{aligned} \varphi &= \text{Const.}, \\ \psi &= \text{Const.}, \\ \chi &= \text{Const.}, \\ &\cdots\cdots \end{aligned} \tag{3.}$$

Ein Beispiel für diese Bemerkung (deren allgemeine Richtigkeit mit Hülfe der bekannten *Lagrange'*schen Differentialgleichungen leicht zu erweisen ist) bietet sich dar in der Bewegung eines starren von der Schwerkraft sollicitirten Körpers. Denn das Princip der lebendigen Kraft zerfällt in diesem Falle in vier Formeln; von diesen liefern zwei die Bewegung des Schwerpunctes nach zwei horizontalen Richtungen, die dritte seine Bewegung in vertikaler Richtung, und endlich die vierte die Rotationsbewegung des Körpers um den Schwerpunct,

weiter folgenden Capitel enthalten nur noch Anwendungen, theils auf die Vorgänge des Verdampfens und Schmelzens, theils auf die Processe der Mischung, Auflösung, Absorption und chemischen Verbindung.

Endlich findet sich als Anhang eine kurze Auseinandersetzung der *Krönig-Clausius'schen Theorie der molecularen Stösse.*

Da das vorliegende Werk hauptsächlich für Anfänger bestimmt, hauptsächlich ein Lehrbuch sein soll, so habe ich neben der wissenschaftlichen Strenge namentlich auch die leichte Verständlichkeit im Auge gehabt. Von letzterm Gesichtspuncte aus werden kurze Recapitulationen, die sich hin und wieder vorfinden, ihre Rechtfertigung, namentlich aber auch gewisse von mir angewandte Methoden ihre Erklärung finden. In Betreff dieser letztern schicke ich folgende Bemerkungen voraus.

Erste Bemerkung. — *Clausius* sagt in der Vorrede zu seinen gesammelten Abhandlungen (Braunschweig. 1864, pg. VIII): „Die mechanische Wärmetheorie hat neue Ideen „in die Wissenschaft eingeführt, welche von den früher ver„breiteten Ansichten abweichen, und sie erforderte daher auch „eigenthümliche mathemathische Betrachtungen. Besonders „ist eine gewisse Art von Differentialgleichungen zu erwähnen, „welche ich in meinen Untersuchungen angewendet habe, „und welche von den sonst gewöhnlich vorkommenden in „einem wesentlichen Puncte verschieden sind, wodurch, wenn „man den Unterschied nicht genau beachtet, Missverständnisse „entstehen können. Die Bedeutung und die Behandlungsart „dieser Differentialgleichungen sind zwar schon längst von „*Monge* festgestellt, scheinen aber nicht allgemein genug be„kannt zu sein; denn in der That hat eine unrichtige Auf„fassung dieser Gleichungen einen heftigen Angriff gegen „meine Theorie veranlasst. — — — Um bei der vorliegenden „Sammlung diese Schwierigkeiten — — zu beseitigen, habe „ich eine mathematische Einleitung vorausgeschickt, welche „— — — die betreffenden Differentialgleichungen be„spricht. — — —“

Ich habe nun im vorliegenden Werk einen Weg einzuschlagen versucht, bei welchem jene von *Clausius* angedeuteten

Schwierigkeiten fast gänzlich vermieden sind. Ausserdem aber habe ich, um Missverständnissen vorzubeugen, zweierlei Charakteristiken angewendet: d und $đ$. Ich bezeichne nämlich durch ein hakenförmiges $đ$ *jedwede* unendlich kleine Grösse, einerlei ob sie mathematisch oder empirisch gegeben, einerlei ob ihre Entstehungsweise bekannt oder unbekannt ist. Das gewöhnliche d hingegen benutze ich nur dann, wenn die betreffende unendlich kleine Grösse ein *Zuwachs* ist, — der Zuwachs einer independenten Variablen oder der Zuwachs einer von beliebig vielen Variablen abhängenden Function. So z. B. wird der Ausdruck

$$xdy + ydx$$

mit $d(xy)$ zu bezeichnen sein; denn er repräsentirt den *Zuwachs* des Productes xy. Andererseits aber wird beim Ausdruck

$$xdy - ydx$$

nicht das d, sondern das hakenförmige $đ$ anzuwenden sein; denn er repräsentirt eine unendlich kleine Grösse, die *nicht* als Zuwachs irgend welcher Function darstellbar ist. Wir werden daher diesen letztern Ausdruck etwa mit $đ\sigma$ bezeichnen, wo σ selber keine Bedeutung hat, sondern mit dem vorgesetzten $đ$ zusammen gewissermassen nur einen einzigen Buchstaben ausmachen soll.

Kurz, das Zeichen d soll die beiden Begriffe des *Zuwachses* und der *unendlichen Kleinheit*, das Zeichen $đ$ hingegen nur den letztern andeuten*). Demgemäss könnte man (wie üblich) d ein *Differential*, hingegen $đ$ ein *Diminutiv* nennen. Mehr gebräuchlich sind andere Namen: man nennt d ein *vollständiges*, und $đ$ ein *unvollständiges* Differential.

Wie wesentliche Unterschiede zwischen den Begriffen d und $đ$ stattfinden, erkennt man leicht aus den vorher genannten Beispielen:

---

*) Von den beiden Begriffen d und $đ$ ist also $đ$ der allgemeinere, und d der speciellere; woraus folgt, dass man das d überall durch ein $đ$ ersetzen darf, nicht aber umgekehrt. — Dem Mathematiker von Fach wird die Anwendung zweier verschiedener Zeichen d und $đ$ *überflüssig*, vielleicht sogar *störend* erscheinen. Indessen wird derselbe die sehr geringe Formverschiedenheit der beiden Zeichen leicht zu *ignoriren* im Stande sein, und alsdann die Formeln in ihrer gewöhnlichen Gestalt vor sich haben.

$$d(xy) = xdy + ydx,$$
$$\bar{d}\sigma = xdy - ydx.$$

Lassen wir nämlich den Punct x, y eine geschlossene Curve beschreiben, und integriren sodann beide Ausdrücke über alle Elemente dieser Curve, so erhalten wir:

$$\int d(xy) = \text{Null},$$

hingegen:

$$\int \bar{d}\sigma = \pm 2A,$$

wo A den von der Curve begrenzten Flächeninhalt bezeichnet.

Analoges findet in *allen* Fällen statt. Repräsentirt nämlich $f = f(x, y)$ eine beliebig gegebene eindeutige und stetige Function, so wird das über eine geschlossene Curve erstreckte Integral

$$\int df$$

stets *gleich Null* sein; während für die Integrale von der Form

$$\int \bar{d}\sigma$$

eine ähnliche Regel *nicht* existirt, und nicht existiren kann.

Zweite Bemerkung. — Bewegt sich ein materieller Punct in der Richtung der x Achse unter der Einwirkung einer gegebenen Kraft X, so gilt bekanntlich die Differentialgleichung:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X,$$

wo x die Abscisse des Punctes, und t die Zeit bezeichnet. Ist insbesondere die x Achse vertikal nach unten gerichtet, und die einwirkende Kraft die *Schwere*, so geht die Gleichung über in:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = mg.$$

Man kann nun nach Belieben entweder m oder mg als Masse des Punctes bezeichnen. Ich nenne zur bequemeren Unterscheidung die Grösse m: *Masse oder Trägheitszahl*, andererseits die Grösse mg: *Gewicht oder Quantität oder Quantum.*

Dritte Bemerkung. — Zur Erleichterung des Verständnisses habe ich soviel wie möglich der geometrischen Anschauung mich bedient. In dieser Absicht habe ich nicht nur die bekannte graphische Methode (wie sie zuerst durch *Clapeyron* eingeführt wurde) weiter als bisher ausgebildet, sondern hin und wieder auch schematische Figuren angewendet, um das schleppende *Nach*einander der wörtlichen Ausdrucksweise durch ein bildliches *Neben*einander zu ersetzen, — kurz, um die betreffenden Vorstellungen durch einen einzigen Blick zur Anschauung zu bringen. Von solchen *schematischen Figuren* ist namentlich im dritten und vierten Capitel ein ziemlich ausgedehnter Gebrauch gemacht zur Erläuterung derjenigen Betrachtungen. durch welche *Clausius* und *Thomson* (von verschiedenen Principien aus) zum *Carnot*'schen Satz gelangen.

Ungleich wichtiger ist die *Clapeyron*'sche *Methode der graphischen Darstellung.* Durch dieselbe erscheinen bekanntlich die physikalischen Eigenschaften der betrachteten Substanz als abhängig von der Beschaffenheit gewisser Curvensysteme und ihres gegenseitigen Zusammenhanges. Denken wir uns z. B. eine theils flüssige theils dampfförmige Substanz umschlossen von einer adiathermanen Hülle, so erscheint die Frage, ob die Menge des Dampfes bei eintretender Compression ab- oder zunehmen werde, identisch mit der Frage nach der relativen Lage zweier der Substanz zugehöriger Curvensysteme. Ueberhaupt dürfte der Nutzen der graphischen Methode vielleicht nirgends deutlicher hervortreten, als gerade bei den Processen des *Verdampfens* und *Schmelzens,* im fünften und sechsten Capitel. Denn vermöge dieser Methode consolidiren sich die dortigen Betrachtungen allmählig zu einem einheitlichen Bilde, dessen Anschaulichkeit und Schärfe noch vermehrt wird durch gewisse Bemerkungen von *Cagniard Latour* und *Kirchhoff.*

Dass bei den graphischen Darstellungen die gewählten Verhältnisse zuweilen der Wirklichkeit wenig entsprechen, darf nicht befremden. Denn zur Vermeidung dieses Uebelstandes würde bei einzelnen Theilen der betreffenden Figuren (z. B. der Figur pg. 157) eine mikroskopische Kleinheit erforderlich gewesen sein.

Vierte Bemerkung. — Bei Angabe der experimentellen Untersuchungen sowie der zugehörigen Zahlentabellen habe ich mich absichtlich auf das Nothwendigste beschränkt, und nur soviel darüber mitgetheilt, als zur allgemeinen Orientirung erforderlich schien. In Betreff genauerer Angaben habe ich entweder auf die einschlagenden Originaluntersuchungen oder auf die sorgfältigen Werke von *Zeuner* und *Verdet* zu verweisen.

Leipzig, Juli 1875.

C. Neumann.

Inhaltsverzeichniss.

Erstes Capitel.

Ueber das allgemeine Princip oder Axiom der Energie.

Zweites Capitel.

Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie speciell für Gase.

Drittes Capitel.

Anwendung der entwickelten Theorie auf sogenannte Kreisprocesse.

Viertes Capitel.

Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie für beliebige Substanzen.

Fünftes Capitel.

Anwendung der allgemeinen Theorie auf den Verdampfungsprocess.

Sechstes Capitel.

Anwendung der allgemeinen Theorie auf den Schmelzprocess.

Siebentes Capitel.

Anwendung der allgemeinen Theorie auf ein System verschiedener Substanzen. Erster Theil.

Achtes Capitel.

Anwendung der allgemeinen Theorie auf ein System verschiedener Substanzen. Zweiter Theil.

Neuntes Capitel.

Anwendung der allgemeinen Theorie auf feste und tropfbarflüssige Substanzen.

Anhang.

Ueber die Krönig-Clausius'sche Theorie der molecularen Stösse.

Abbreviaturen in den Citaten.

Carnot Refl. bedeutet: *Reflexions sur la puissance motrice du feu etc., par S. Carnot. Paris 1824.*

Clausius I und II bedeutet: Clausius' Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Braunschweig. Erster Theil 1864, und zweiter Theil 1867.

Jochmann's Programm bedeutet: Jochmann: Beiträge zur Theorie der Gase. Programm des Cölnischen Gymnasiums. Berlin. April. 1859.

Verdet bedeutet: *Théorie mécanique de la chaleur par E. Verdet. Paris 1868.*

Zeuner bedeutet: Zeuner's Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. Leipzig. 1866.

Verbesserungen und Zusätze.

pg. 45. Das dort erwähnte *Joule-Regnault*'sche Experiment ist allerdings von *Joule* und *Regnault* wiederholt, zuerst aber angestellt worden von *Gay Lussac*.

pg. 70. Die dortige Betrachtung über beliebige Kreisprocesse ist entlehnt dem bekannten Werke von *Briot*: *Théorie mécanique de la chaleur, Paris 1869.*

pg. 184. Auf Zeile 6 von unten muss es heissen: *Schwefelsäurehydrat* statt: *Schwefelhydrat.*

pg. 189. In der Formel (57.) muss $-\mathfrak{A}\,\bar{d}F$ statt $\mathfrak{A}\,\bar{d}F$ gesetzt werden.

pag. 191. In der dortigen Formel (61) muss $E_\gamma - E_\beta$ statt $E - E_\beta$ gesetzt werden.

Erstes Capitel.

Ueber das allgemeine Princip oder Axiom der Energie.

§ 1.

Ueber den Begriff der Arbeit.

Definition der Arbeit. — Unter der Arbeit einer Kraft P versteht man bekanntlich die Verschiebung $\bar{d}s$ ihres Angriffspunctes, multiplicirt mit derjenigen Componente $P \cos(P, \bar{d}s)$, welche die Kraft besitzt in der Richtung von $\bar{d}s$. Durchläuft also ein materieller Punct m unter Mitwirkung (oder auch *alleiniger* Wirkung) der Kraft P das Wegelement $\bar{d}s$, so hat die dabei von der Kraft P verrichtete Arbeit den Werth:

$$\bar{d}S = P \cos(P, \bar{d}s) . \bar{d}s, \tag{1. a}$$

ein Werth, welcher auch so geschrieben werden kann:

$$\bar{d}S = X dx + Y dy + Z dz, \tag{1. b}$$

falls man nämlich unter X, Y, Z die rechtwinklingen Componenten von P, ferner unter dx, dy, dz die rechtwinkligen Projectionen von $\bar{d}s$ versteht.

Absichtlich sind in diesen Formeln zweierlei Charakteristiken d, $\bar{d}$ angewendet, nämlich d zur Bezeichnung eines unendlich kleinen *Zuwachses*, hingegen $\bar{d}$ zur Bezeichnung einer unendlich kleinen Grösse, die nicht als Zuwachs einer andern auftritt, sondern *direct gegeben* ist. So sind z. B. dx, dy, dz die Zuwüchse der Coordinaten x, y, z; desgleichen würde $d(x^2)$ den Zuwachs der Function x^2 ausdrücken, also $= 2x dx$ sein, u. s. w. Hingegen bezeichnen $\bar{d}s$ und $\bar{d}S$ nicht etwa die Zuwüchse irgend welcher Functionen s und S (denn s und S haben vorläufig noch gar keine Bedeutung), sondern

unendlich kleine Grössen, die *direct* gegeben sind*). Es ist nämlich $\bar{d}s$ eine irgendwo im Raum gelegene unendlich kleine Linie, andrerseits $\bar{d}S$ das Product dieser kleinen Linie mit der Kraftcomponente $P \cos (P, \bar{d}s)$.

Die von der Schwerkraft verrichtete Arbeit. — Durchläuft ein materieller Punkt m unter Mitwirkung (oder auch *alleiniger* Wirkung) der Schwerkraft mg ein Wegelement $\bar{d}s$ mit den rechtwinkligen Projectionen dx, dy, dz, und denkt man sich die x-Axe des zu Grunde gelegten Coordinatensystems vertikal nach unten gerichtet, so wird die bei jener Bewegung von der Schwerkraft verrichtete Arbeit [nach (1. b)] den Werth haben:

$$\bar{d}S = mg\,dx\,. \tag{2.}$$

Hieraus folgt durch Summation über alle Elemente $\bar{d}s$ eines endlichen Weges:

$$S = mg(x^{(1)} - x^{(0)}), \tag{3.}$$

wo $x^{(0)}$ und $x^{(1)}$ die Werthe von x zu Anfang und zu Ende jenes Weges bezeichnen, während andererseits die Summe all' derjenigen unendlich kleinen Grössen $\bar{d}S$, welche den einzelnen Wegelementen $\bar{d}s$ entsprechen, kurzweg mit S bezeichnet ist.

(4.) *Bewegt sich also ein materieller Punct unter Mitwirkung (oder auch alleiniger Wirkung) der Schwerkraft auf irgend einer Bahn fort, so wird die dabei von der Schwerkraft verrichtete Arbeit S gleich sein dem Gewicht mg des Punctes, multiplicirt mit seiner vertikalen Senkung.*

Es besitzt somit diese Arbeit S bald einen positiven, bald einen negativen Werth, jenachdem in Wirklichkeit eine *Senkung*, oder das Gegentheil stattgefunden hat.

Sind beliebig viele Puncte $m_1, m_2, \ldots m_n$ gegeben, alle in Bewegung unter dem Einfluss der Schwerkraft, so erhält man für die während eines Zeitelementes dt von der Schwerkraft auf die einzelnen Puncte ausgeübten Arbeiten $\bar{d}S_1, \bar{d}S_2, \ldots \bar{d}S_n$ die mit (2.) analogen Formeln:

---

*) Zur bequemern Unterscheidung könnte man die gewöhnlichen d Zuwüchse oder *Differentiale*, hingegen die neuen $\bar{d}$ Kleinheitszeichen oder *Diminutive* nennen. Doch wird im Folgenden die Anwendung eines solchen Namens kaum erforderlich sein.

$$\bar{d}S_1 = m_1 g dx_1, \quad \bar{d}S_2 = m_2 g dx_2, \ldots \quad \bar{d}S_n = m_n g dx_n;$$

so dass also die von der Schwerkraft auf das ganze System ausgeübte Arbeit $\bar{d}S$ den Werth hat:

$$\bar{d}S = g d(m_1 x_1 + m_2 x_2 + \cdots + m_n x_n)$$

d. i.

$$\bar{d}S = g d(mx),$$

wo $m = m_1 + m_2 + \cdots + m_n$ die Gesammtmasse des Systems, und x die Coordinate seines Schwerpuncts bezeichnet. Aus der letzten Formel

(5.) $$\bar{d}S = m g dx.$$

folgt nun durch Integration über irgend welchen endlichen Zeitraum $t^{(0)} \ldots t^{(1)}$:

(6) $$S = mg(x^{(1)} - x^{(0)})$$

wo $x^{(0)}$ und $x^{(1)}$ die Werthe von x zu Anfang und zu Ende jenes Zeitraumes bezeichnen.

(7.) *Bewegt sich also ein materielles System unter Mitwirkung (oder auch alleiniger Wirkung) der Schwerkraft, so wird die während irgend eines Zeitraumes von der Schwerkraft auf das System ausgeübte Arbeit S gleich sein dem Gewicht mg des Systems, multiplicirt mit derjenigen vertikalen Senkung, welche der Schwerpunkt des Systems während dieses Zeitraumes erlitten hat.*

Bei Ableitung dieses Satzes ist über die zwischen den einzelnen Puncten $m_1, m_2, \ldots m_n$ vorhandenen Verbindungen nicht die mindeste Voraussetzung gemacht. Der Satz ist daher gültig, einerlei ob diese Puncte von einander unabhängig sich bewegen, oder ob sie mit irgend welchen Kräften aufeinander wirken, oder ob sie zu einem starren System verbunden sind. Löst sich also z. B. vom Gipfel eines Berges ein Felsstück los, und stürzt in die Tiefe, so wird die von der Schwerkraft auf dasselbe ausgeübte Arbeit gleich sein dem Gewicht des Felsstückes, multiplicirt mit derjenigen Höhendifferenz, welche stattfindet zwischen der ursprünglichen und neuen Lage seines Schwerpunctes.

Ueber das Maass der Arbeit. — Lässt man den Schwerpunct einer beliebigen Masse m aus irgend einem Niveau in ein um h tieferes Niveau sinken, so wird die während dieser Senkung von der Schwerkraft auf m ausgeübte Arbeit S nach

(7.) den Werth haben:

(8.) $$S = mgh;$$

folglich wird $S = 1$ sein, sobald $mg = 1$ und $h = 1$ ist. Nimmt man also zur Gewichtseinheit das Kilogramm und zur Längeneinheit das Meter, so kann man sagen:

(9.) *Unter einer Arbeitseinheit ist diejenige Arbeit zu verstehen, welche die Schwerkraft ausübt auf eine Masse von einem Kilogramm, sobald man den Schwerpunct dieser Masse um ein Meter sich senken lässt.*

Gewöhnlich pflegt man die Definition der Arbeitseinheit in etwas anderer Form zu geben. Um zu dieser zu gelangen, stellen wir uns folgende Aufgabe: *Eine gegebene Masse m soll aus ihrem ursprünglichen Niveau in ein um h höheres Niveau emporgehoben, und die hiezu erforderliche Arbeit berechnet werden.*

Es mag uns eine Kraft P zur Disposition stehen, welche vertikal nach *oben* wirkt, und grösser ist, als das Gewicht mg der gegebenen Masse m. Lassen wir nun diese Kraft P auf die Masse m einwirken, und bedienen wir uns eines Coordinatensystems ξ, η, ζ, dessen ξ-Axe ebenfalls vertikal nach *oben* gerichtet ist, so erhalten wir für die Bewegung der Masse m folgende Differentialgleichung:

(10. α) $$m\xi'' = P - mg,$$

wo ξ die vertikale Coordinate von m vorstellt, und die Accente Differentiationen nach t, d. i. nach der Zeit bezeichnen. Die Kraft P sollte grösser als mg sein; sie mag demgemäss den Werth besitzen $P = mg + p$, wo p eine positive Constante vorstellt. Durch Substitution dieses Werthes in (10. α) folgt:

(10. β) $$m\xi'' = p.$$

Integrirt man diese Gleichung, und setzt man dabei voraus, dass zur Zeit $t = 0$ auch $\xi = 0$ und $\xi' = 0$ seien, so folgt:

(10. γ) $$m\xi' = pt,$$ $$m\xi = \tfrac{1}{2}pt^2;$$

endlich folgt aus diesen beiden Gleichungen durch Elimination von t:

(10. δ) $$\tfrac{1}{2}m\xi'^2 = p\xi,$$

oder falls man die lebendige Kraft von m mit T bezeichnet:

$$(10.\ \varepsilon) \qquad T = p\xi\,.$$

Die Differentialgleichungen (10., α, β, .. ε) gelten für jeden Augenblick der betrachteten Bewegung. Wendet man die letzte im Speciellen auf diejenigen beiden Augenblicke an, wo $\xi = 0$, und $\xi = h$ ist, so erhält man als zugehörige Werthe der lebendigen Kraft: $T^{(0)} = 0$, $T^{(1)} = ph$, mithin:

$$(11.) \qquad T^{(1)} - T^{(0)} = ph\,.$$

Solches vorangeschickt, ist nun die zu der vorgeschriebenen Translocirung erforderliche Arbeit zu berechnen, also diejenige Arbeit, welche von der angewendeten Kraft P während jener Translocirung verrichtet wird. Diese Arbeit ist:

$$(12.) \qquad \bar{d}\Sigma = Pd\xi = (mg + p)d\xi\,,$$

sobald m um $d\xi$ emporsteigt; folglich ist sie:

$$(13.) \qquad \Sigma = Ph = (mg + p)h\,,$$

sobald m um h emporsteigt, [vgl. (1. a, b)].

Nun ist aber p eine positive Constante von unbestimmtem Werth, und es hat daher die gefundene Arbeit Σ (13.) ebenfalls einen *unbestimmten* Werth. Doch ist zu beachten, dass diese Arbeit Σ *mehr* leistet, als eigentlich verlangt war, indem sie nicht nur die vorgeschriebene Translocirung der Masse m aus dem ursprünglichen Niveau in das um h höhere Niveau, sondern gleichzeitig auch die in (11.) bemerkte Steigerung der lebendigen Kraft T bewirkt. Eine solche Steigerung der lebendigen Kraft aber wurde *nicht* verlangt. Soll daher die gestellte Aufgabe in möglichst correcter Weise gelöst, nämlich *nur* die Translocirung bewirkt werden, *ohne* merkliche Aenderung der lebendigen Kraft, so muss die Differenz (11.):

$$T^{(1)} - T^{(0)} = ph$$

möglichst klein gemacht werden. Zu diesem Zweck müssen wir p unendlich klein machen, also eine Kraft $P = mg + p$ anwenden, welche von mg nur unendlich wenig verschieden ist. Alsdann reducirt sich (13.) auf:

$$(14.) \qquad \Sigma = mgh\,;$$

und diese Formel repräsentirt also die *correcte* Lösung der gestellten Aufgabe.

Offenbar wird nun $\Sigma = 1$, sobald $mg = 1$ und $h = 1$

ist; so dass man also über die Definition der Arbeitseinheit auch so sich aussprechen darf:

(15.) *Unter der Arbeitseinheit ist diejenige Arbeit zu verstehen, welche erfordert wird, um eine Masse von einem Kilogramm um einen Meter emporzuheben.*

Bei dieser letzten Betrachtung ist stillschweigend vorausgesetzt, die betrachtete Masse sei punctförmig. Ueberträgt man dieselbe auf eine Masse von beliebiger Ausdehnung, was keine Schwierigkeit macht, so wird der Schwerpunct in ähnlicher Weise hineintreten, wie in den Sätzen (7.) und (9.):

§ 2.

Beziehung zwischen Arbeit und Potential.

Die von zwei Puncten auf einander ausgeübte Arbeit. — Es seien $m_a(x_a, y_a, z_a)$ und $m_b(x_b, y_b, z_b)$ irgend zwei Massenpuncte mit der Entfernung

(16.) $$r = \sqrt{(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2};$$

und zwischen diesen Puncten sei eine gegenseitige Kraft vorhanden, welche repulsiv gerechnet den Werth hat:

(17.) $$R = m_a m_b \varphi(r).$$

Die Componenten der von m_b auf m_a ausgeübten Wirkung sind alsdann:

$$X_a^b = R\frac{x_a - x_b}{r}, \quad Y_a^b = R\frac{y_a - y_b}{r}, \quad Z_a^b = R\frac{z_a - z_b}{r},$$

während umgekehrt die Componenten der von m_a auf m_b ausgeübten Wirkung die Werthe besitzen:

$$X_b^a = R\frac{x_b - x_a}{r}, \quad Y_b^a = R\frac{y_b - y_a}{r}, \quad Z_b^a = R\frac{z_b - z_a}{r}.$$

Erleiden nun die beiden Puncte während der Zeit dt unter der Mitwirkung (oder auch alleiniger Wirkung) der Kraft R irgend welche Verschiebungen ∂s_a und ∂s_b, deren rechtwinklige Projectionen dx_a, dy_a, dz_a und dx_b, dy_b, dz_b heissen mögen, so werden während dieser Zeit von der Kraft R *zweierlei* Arbeiten verrichtet, nämlich *eine*, welche m_b auf m_a ausübt, und welche nach (1. a, b) den Werth hat:

$$\partial S_a^b = X_a^b\, dx_a + Y_a^b\, dy_a + Z_a^b\, dz_a,$$

und eine *zweite*, welche umgekehrt m_a auf m_b ausübt, und deren Werth nach (1. a, b) sich so darstellt:

$$\bar{d}S^a_b = X^a_b\,dx_b + Y^a_b\,dy_b + Z^a_b\,dz_b\,.$$

Hieraus ergiebt sich, weil X^b_a, Y^b_a, Z^b_a und X^a_b, Y^a_b, Z^a_b entgegengesetzte Werthe haben:

$$\bar{d}S^b_a + \bar{d}S^a_b = X^b_a\,d(x_a - x_b) + Y^b_a\,d(y_a - y_b) + Z^b_a\,d(z_a - z_b)$$

oder, falls man die Werthe von X^b_a, Y^b_a, Z^b_a wirklich substituirt:

$$\bar{d}S^a_b + \bar{d}S^a_b = R\,\frac{(x_a - x_b)\,d(x_a - x_b) + (y_a - y_b)\,d(y_a - y_b) + (z_a - z_b)\,d(z_a - z_b)}{r},$$

d. i. nach (17.)

$$\bar{d}S^b_a + \bar{d}S^a_b = R\,\frac{r\,dr}{r} = R\,dr\,. \tag{18.}$$

Hieraus folgt der Satz:

(19.) *Befinden sich zwei Massenpuncte in irgend welcher Bewegung, so wird die von ihnen während der Zeit dt auf einander ausgeübte Arbeit $= R\,dr$ sein. Dabei bezeichnet R die zwischen den beiden Puncten vorhandene repulsive Kraft, und dr den der Zeit dt entsprechenden Zuwachs ihrer gegenseitigen Entfernung.*

Einführung des Potentials. Nach (17.) ist:

$$R\,dr = m_a m_b\,\varphi(r)\,dr\,.$$

Setzt man nun $\int\varphi(r)\,dr = -f(r)$, mithin $\varphi(r)\,dr = -df(r)$, so wird:

$$R\,dr = -d(m_a m_b f(r)),$$

wodurch die Formel (18.) folgende Gestalt gewinnt:

$$\bar{d}S^b_a + \bar{d}S^a_b = -d(m_a m_b f(r))\,. \tag{20.}$$

Nennt man also, wie es üblich ist, die hier auftretende Function $m_a m_b f(r)$ das *Potential* der beiden Puncte auf einander, so erhält man den Satz:

(21.) *Befinden sich zwei Puncte in irgend welcher Bewegung, so ist die während der Zeit dt von ihnen auf einander ausgeübte Arbeit gleich dem der Zeit dt entsprechenden Zuwachs ihres Potentiales, dieser Zuwachs noch multiplicirt mit* (—1).

§ 3.

Das Princip der lebendigen Kraft für einen einzelnen Massenpunct.

Es seien $u = \frac{dx}{dt}$, $v = \frac{dy}{dt}$, $w = \frac{dz}{dt}$ die Geschwindigkeitscomponenten eines Massenpunctes $m(x, y, z)$, mithin

$$T = \tfrac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) \tag{22.}$$

seine lebendige Kraft. Bewegt sich dieser Punct unter der Einwirkung beliebig vieler Kräfte $(X_1, Y_1, Z_1), \ldots (X_2, Y_2, Z_2), \ldots (X_n, Y_n, Z_n)$, so gelten bekanntlich die Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} m \frac{du}{dt} &= X_1 + X_2 + \cdots + X_n, \\ m \frac{dv}{dt} &= Y_1 + Y_2 + \cdots + Y_n, \\ m \frac{dw}{dt} &= Z_1 + Z_2 + \cdots + Z_n. \end{aligned} \tag{23.}$$

Multiplicirt man diese Gleichungen mit $udt = dx$, $vdt = dy$, $wdt = dz$, und addirt, so erhält man:

$$m(udu + vdv + wdw) = \partial S_1 + \partial S_2 + \cdots + \partial S_n, \tag{24.}$$

wo jedes ∂S_k einen Ausdruck von der Form $X_k dx + Y_k dy + Z_k dz$, d. i. die von der betreffenden Kraft (X_k, Y_k, Z_k) auf den Punct ausgeübte Arbeit repräsentirt. Diese Formel (24.) kann mit Rücksicht auf (22.) auch so geschrieben werden:

$$dT = \partial S_1 + \partial S_2 + \cdots + \partial S_n, \tag{25.}$$

und liefert also folgenden Satz:

(26.) *Für jedes Zeitelement ist die Zunahme der lebendigen Kraft eines Punctes ebenso gross wie die Summe sämmtlicher Arbeiten, welche während dieses Zeitelementes auf den Punct ausgeübt sind.*

Beispiel. — Ein materieller Punct m bewege sich auf einer gegebenen (ebenen oder krummen) Fläche unter dem Einfluss der Schwere. Alsdann sind zweierlei Kräfte zu berücksichtigen, erstens die Schwerkraft mg und zweitens diejenige Kraft $\Xi, \mathsf{H}, \mathsf{Z}$, welche die gegebene Fläche auf den Punct ausübt. Letztere (der sogenannte Widerstand der Fläche) steht *normal* gegen die gegebene Fläche, falls man nämlich abstrahirt von einer etwaigen Reibung. Die von der Schwer-

kraft mg und von jener Kraft Ξ, H, Z auf den Punct m während eines Zeitelementes dt ausgeübten Arbeiten ∂S und $\partial \Sigma$ haben die Werthe

$$(\alpha.) \qquad \begin{aligned} \partial S &= mg\,dx, \\ \partial \Sigma &= \Xi\,dx + \mathsf{H}\,dy + \mathsf{Z}\,dz, \end{aligned}$$

falls man nämlich unter x, y, z und $x + dx$, $y + dy$, $z + dz$ die Coordinaten des Punctes m zu Anfang und zu Ende jenes Zeitelements dt versteht, ausserdem aber annimmt, dass die x-Axe des Coordinatensystems *vertikal nach unten* gerichtet sei. Das vom Puncte m während der Zeit dt durchlaufene Wegelement ∂s, dessen rechtwinklige Projectionen dx, dy, dz sind, liegt *auf* der gegebenen Fläche, und steht also *senkrecht* zur *Normale* derselben, d. i. senkrecht gegen die Kraft Ξ, H, Z. Somit folgt $\Xi\,dx + \mathsf{H}\,dy + \mathsf{Z}\,dz = 0$, mithin:

$$(\beta.) \qquad \begin{aligned} \partial S &= mg\,dx, \\ \partial \Sigma &= 0\,. \end{aligned}$$

Demgemäss führt der Satz (25.), (26.) im gegenwärtigen Falle zu folgender Formel:

$$(\gamma.) \qquad dT = mg\,dx + 0;$$

und hieraus folgt durch Integration über einen beliebig gegebenen Zeitraum $t^{(0)} \ldots t^{(1)}$:

$$(\delta.) \qquad T^{(1)} - T^{(0)} = mg(x^{(1)} - x^{(0)})\,.$$

Bewegt sich also ein Punct m auf einer gegebenen Fläche (ohne Reibung) unter dem Einfluss der Schwere, so wird für jeden gegebenen Zeitraum die Zunahme seiner lebendigen Kraft gleich sein dem Gewicht, multiplicirt mit der vertikalen Senkung.

Zu genau demselben Satze wird man offenbar auch dann gelangen, wenn keine Fläche gegeben ist, vielmehr die Beweglichkeit des Punctes eine völlig *freie* ist.

§ 4.

Das Princip der Energie für ein Newton'sches System.

Es sei gegeben irgend ein materielles System, welches seiner innern Constitution nach denjenigen Vorstellungen entspricht, die man seit *Newton* über das Planetensystem

adoptirt hat; es mag also angenommen werden, dass jenes gegebene System aus discreten Massenpuncten m_1, m_2, ... m_n bestehe, und dass zwischen je zwei solchen Puncten m_a, m_b eine gegenseitige Kraft R_{ab} stattfinde, deren Richtung der Verbindungslinie r_{ab} entspricht und deren Stärke irgend welche Function von r_{ab} ist.

Dieses Punctsystem m_1, m_2 .... m_n sei in Bewegung theils unter dem Einfluss jener *innern* Kräfte R_{ab}, theils unter dem Einfluss irgend welcher *äusserer* Kräfte P_1, P_2, ... P_n; so dass also z. B. auf m_1 im Ganzen n Kräfte einwirken, nämlich die von m_2, m_3 ... m_n herrührenden *innern* Kräfte, und überdiess die *äussere* Kraft P_1. Durch Anwendung des Satzes (25.), (26.) auf den Punct m_1 erhält man alsdann:

$$dT_1 = \bar{d}S_1 + (\bar{d}S_1^2 + \bar{d}S_1^3 + \cdots + \bar{d}S_1^n),$$

wo T_1 die lebendige Kraft von m_1 bezeichnet, während $\bar{d}S_1$ und $\bar{d}S_1^2$, $\bar{d}S_1^3$, ... $\bar{d}S_1^n$ diejenigen Arbeiten vorstellen, welche auf m_1 ausgeübt werden respective von P_1 und von m_2, m_3, ... m_n. Wendet man jenen Satz (25.), (26.) successive auf sämmtliche Puncte an, so ergeben sich im Ganzen folgende n Formeln:

$$\begin{aligned} dT_1 &= \bar{d}S_1 + (\ 0 + \bar{d}S_1^2 + \bar{d}S_1^3 + \cdots + \bar{d}S_1^n), \\ dT_2 &= \bar{d}S_2 + (\bar{d}S_2^1 + \ 0 + \bar{d}S_2^3 + \cdots + \bar{d}S_2^n), \\ dT_3 &= \bar{d}S_3 + (\bar{d}S_3^1 + \bar{d}S_3^2 + \ 0 + \cdots + \bar{d}S_3^n), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ dT_n &= \bar{d}S_n + (\bar{d}S_n^1 + \bar{d}S_n^2 + \bar{d}S_n^3 + \cdots + \ 0\ ). \end{aligned} \tag{27.}$$

Bezeichnet man die lebendige Kraft des ganzen Systems mit

$$T = T_1 + T_2 + \cdots + T_n, \tag{28.}$$

so ergiebt sich aus (27.) durch Addition:

$$dT = \mathfrak{S}(\bar{d}S_k) + \mathfrak{S}(\bar{d}S_a^b + \bar{d}S_b^a), \tag{29.}$$

wo $\mathfrak{S}$ als Summenzeichen steht. Von den beiden Gliedern rechts repräsentirt das eine die Arbeit der *äussern*, das andere die Arbeit der *inneren* Kräfte. Also der Satz:

(30.) *Für jedes Zeitelement dt ist die Zunahme der lebendigen Kraft des Systems ebenso gross wie die Summe sämmtlicher Arbeiten, welche während dieses Zeitelementes theils von den äusseren theils von den innern Kräften auf das System ausgeübt sind.*

Da die zwischen je zwei Puncten m_a, m_b stattfindende Kraft R_{ab} eine Function ihrer Entfernung r_{ab} sein sollte, so wird die Arbeit $\bar{d}S_a^b + \bar{d}S_b^a$, welche die beiden Puncte während der Zeit dt auf einander ausüben, zufolge (20.), (21.), darstellbar sein durch:

$$(31.) \qquad \bar{d}S_a^b + \bar{d}S_b^a = -d\big(m_a m_b f(r_{ab})\big),$$

wo $m_a m_b f(r_{ab})$ das *Potential* der beiden Puncte vorstellt. Hieraus folgt durch Summation über sämmtliche im System vorhandene Punctpaare:

$$(32.\ \alpha) \qquad \mathfrak{S}(\bar{d}S_a^b + \bar{d}S_b^a) = -d\mathfrak{S}\big(m_a m_b f(r_{ab})\big)$$

oder einfacher geschrieben:

$$(32.\ \beta) \qquad \mathfrak{S}(\bar{d}S_a^b + \bar{d}S_b^a) = -dF,$$

wo alsdann der Ausdruck

$$(33.) \qquad F = \mathfrak{S}\big(m_a m_b f(r_{ab})\big)$$

das sogenannte *Potential des Systems auf sich selber* vorstellt.

Substituirt man den Werth (32. α, β) in die Formel (29), so folgt:

$$(34.) \qquad d(T+F) = \mathfrak{S}(\bar{d}S_k),$$

oder einfacher geschrieben:

$$(35.) \qquad dE = \bar{d}S\cdot$$

Hier repräsentirt $E = T + F$ eine Function, deren erster Theil T (die lebendige Kraft) nur von den Geschwindigkeiten der einzelnen Puncte, und deren zweiter Theil F (das Potential) nur von den gegenseitigen Entfernungen dieser Puncte abhängt [vgl. (33.)]. Der Werth von E wird also in jedem Augenblick bekannt sein, sobald gegeben sind die *augenblicklichen Geschwindigkeiten* der Puncte und ausserdem ihre *augenblickliche Configuration;* oder kürzer ausgedrückt: der Werth von E hängt lediglich ab von dem *augenblicklichen* Zustande des Systems; er ist *un*abhängig von denjenigen Zuständen, welche das System *früher* besessen hat. Ferner repräsentirt dE denjenigen Zuwachs, welchen E erfährt während eines gegebenen Zeitelementes dt. — Andrerseits repräsentirt $\bar{d}S = \mathfrak{S}(\bar{d}S_k)$ die während dieses Zeitelementes dt von sämmtlichen *äussern* Kräften auf das System ausgeübte Arbeit, oder (kürzer ausgedrückt) die während jener Zeit dt dem System *von Aussen zugeführte Arbeit.*

Für ein Newton'sches System) findet also stets die Formel statt:*

$$(36.\ \alpha) \qquad dE = \bar{d}S\,;$$

d. h. für ein Newton'sches System existirt stets eine gewisse nur vom augenblicklichen Zustande des Systems abhängende Function E, welche die Eigenschaft hat, in jedem Zeitelement dt um ebensoviel anzuwachsen, als die dem System während dieses Zeitelementes von Aussen zugeführte Arbeit beträgt. Diese Function E heisst die Energie oder (genauer ausgedrückt) die innere Energie des Systemes.

Integrirt man die Formel (36. α) über alle Zeitelemente eines gegebenen endlichen Zeitraumes $t^{(0)} \ldots\ldots t^{(1)}$, so erhält man

$$E^{(1)} - E^{(0)} = S,$$

wo $E^{(0)}$ und $E^{(1)}$ die Werthe der Energie E zu Anfang und zu Ende des Zeitraums bezeichnen, während S die dem System während dieses Zeitraumes von Aussen zugeführte Arbeit repräsentirt.

Für ein Newton'sches System findet also die Formel statt:

$$(36.\ \beta) \qquad E^{(1)} - E^{(0)} = S\,;$$

d. h. für jeden Zeitraum ist der Zuwachs der Energie des Systems gleich gross mit der dem Systeme während dieses Zeitraumes von Aussen zugeführten Arbeit.

Finden keine äussere Einwirkungen statt, so ist $S = 0$, mithin:

$$(36.\ \gamma) \qquad E^{(1)} = E^{(0)}\,;$$

ist also ein Newton'sches System sich selber überlassen, so bleibt seine Energie fortwährend constant.

Anwendung auf einen starren Körper. — Wir können uns die Molecüle eines starren Körpers durch Kräfte verbunden denken, welche nur von den Entfernungen abhängen, aber von solcher Beschaffenheit sind, dass sie sich jeder An-

*) Der Kürze willen mag es gestattet sein, ein materielles System, welches die zu Anfang dieses §. genannten Eigenschaften besitzt, ein *Newton*'sches System zu nennen.

näherung oder Entfernung zweier Molecüle mit grosser Gewalt widersetzen; so dass also die Molecüle eines solchen Körpers ein *Newton*'sches System bilden, auf welches die vorhergehenden Sätze unmittelbar anwendbar sind.

Bewegt sich nun der starre Körper unter dem Einfluss der Schwerkraft, so folgt aus (36. α): $dE = \bar{d}S$, d. i.:

$$(\alpha.) \qquad d(T + F) = \bar{d}S,$$

wo $\bar{d}S$ die von der Schwerkraft während der Zeit dt auf den Körper ausgeübte Arbeit bezeichnet. Im gegenwärtigen Falle sind die Entfernungen r_{ab} zwischen je zwei Molecülen m_a, m_b des Körpers *unveränderlich*, folglich [vgl. (33.)] auch F *unveränderlich*, mithin $dF = 0$; so dass man also erhält:

$$(\beta.) \qquad dT = \bar{d}S\,.$$

Die von der Schwerkraft während der Zeit dt auf den Körper ausgeübte Arbeit $\bar{d}S$ ist aber nach (7.) gleich $mgdx$, falls man nämlich unter mg das Gewicht des ganzen Körpers, ferner unter dx die vertikale Senkung seines Schwerpunctes versteht. Somit folgt:

$$(\gamma.) \qquad dT = mgdx,$$

oder durch Integration über einen beliebig gegebenen Zeitraum $t^{(0)} \ldots t^{(1)}$:

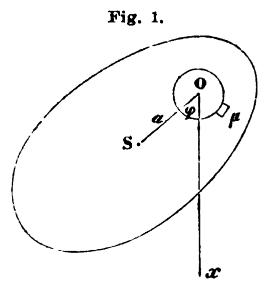
$$(\delta.) \qquad T^{(1)} - T^{(0)} = mg(x^{(1)} - x^{(0)})\,.$$

Bewegt sich also ein starrer Körper unter dem Einfluss der Schwere, so ist für jeden Zeitraum die Zunahme seiner lebendigen Kraft gleich dem Gewicht des Körpers, multiplicirt mit der vertikalen Senkung seines Schwerpunctes. Dieser Satz wird z. B. gültig sein für einen Stein, der unter dem Einfluss der Schwerkraft und in Folge irgend welcher ihm zuertheilten Anfangsgeschwindigkeit eine parabolische Bahn beschreibt, oder (genauer ausgedrückt) eine Bewegung vollführt, bei welcher sein *Schwerpunct* eine parabolische Bahn beschreibt.

Anwendung auf das Pendel. — Denken wir uns den bisher betrachteten starren Körper m drehbar um einen horizontal aufgestellten Cylinder, so haben wir ein sogenanntes *körper-*

liches Pendel)*. Bringen wir nun den Satz (36. α) in Anwendung, so ist zu beachten, dass *zweierlei* äussere Kräfte auf das Pendel einwirken, nämlich erstens die Schwerkraft, und andrerseits die Widerstandskräfte des unbeweglichen Cylinders. Somit erhält man aus (36. α): $dE = \bar{d}S + \bar{d}\Sigma$, d. i.

Fig. 1.



$$(\varepsilon.) \qquad d(T + F) = \bar{d}S + \bar{d}\Sigma,$$

wo $\bar{d}S$ die von der Schwerkraft und $\bar{d}\Sigma$ die von jenen Widerstandskräften auf das Pendel ausgeübte Arbeit vorstellen.

Ist nun μ ein unendlich kleines Massenelement des Pendels, welches unmittelbar an der Oberfläche des Cylinders liegt, bezeichnet ferner Π die vom Cylinder auf μ ausgeübte Widerstandskraft, und $\bar{d}\sigma$ das von μ während der Zeit dt beschriebene Wegelement, so ist nach (1. a, b):

$$(\zeta.) \qquad \bar{d}\Sigma = \mathfrak{S}\left(\Pi \bar{d}\sigma \cos(\Pi, \bar{d}\sigma)\right),$$

die Summation $\mathfrak{S}$ ausgedehnt über sämmtliche μ, d. i. über alle diejenigen Massenelemente des Pendels, welche dem Cylinder unmittelbar anliegen. Nun ist aber μ gezwungen, beständig mit dem Cylinder in Berührung zu bleiben; folglich liegt das Wegelement $\bar{d}\sigma$ *auf* der Oberfläche des Cylinders, während die Widerstandskraft Π zu dieser Oberfläche normal steht. Hieraus ergiebt sich $(\Pi, \bar{d}\sigma) = 90^0$, und also:

$$(\eta.) \qquad \bar{d}\Sigma = 0$$

Durch Substitution dieses Werthes (η.) in (ε.) folgt sofort:

$$(\vartheta.) \qquad d(T + F) = \bar{d}S,$$

also genau dieselbe Formel (α.), welche vorhin für einen *frei* beweglichen Körper gefunden war. Somit ergiebt sich genau ebenso wie damals:

---

*) In der beistehenden Figur ist der senkrechte Querschnitt des Cylinders durch einen kleinen Kreis angedeutet. Der das Pendel repräsentirende starre Körper ist von dem *unbeweglich* aufgestellten Cylinder durchbohrt zu denken, und um denselben ohne Reibung drehbar.

$$(\iota.)\qquad dT = \bar{d}S,$$

$$(\varkappa.)\qquad dT = mg\,dx,$$

oder falls man über einen beliebig gegebenen Zeitraum $t^{(0)} \dots t^{(1)}$ integrirt:

$$(\lambda.)\qquad T^{(1)} - T^{(0)} = mg(x^{(1)} - x^{(0)})\,.$$

Wiederum wird also für jeden Zeitraum die Zunahme der lebendigen Kraft gleich gross sein dem Gewicht mg des Körpers, multiplicirt mit der vertikalen Senkung $x^{(1)} - x^{(0)}$ seines Schwerpunctes.

Die Differentialgleichung für die Bewegung des Pendels. — Diese kann aus der Formel ($\varkappa$.) leicht abgeleitet werden. Es sei (vgl. die Figur 1) S der Schwerpunct des Pendels, $SO = a$ ein von S auf die geometrische Axe des Cylinders herabgelassenes Perpendikel, endlich Ox die vertikal nach unten laufende x-Axe des Coordinatensystems, und O selber ihr Anfangspunct. Ausserdem sei der Winkel SOx (der sogenannte Drehungswinkel) mit φ bezeichnet.

Die lebendige Kraft eines in Drehung befindlichen Körpers ist bekanntlich gleich dem Trägheitsmoment multiplicirt mit dem halben Quadrat der Winkelgeschwindigkeit. Somit ergiebt sich im gegenwärtigen Falle:

$$T = \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{m}\varphi'^2,$$

falls nämlich $\mathfrak{m}$ das Trägheitsmoment des Pendels vorstellt. Ferner ergiebt sich für die Coordinate x seines Schwerpunctes S der Werth:

$$x = a\cos\varphi\,.$$

Substituirt man diese Werthe in ($\varkappa$.), so folgt:

$$(\mu.)\qquad d(\tfrac{1}{2}\mathfrak{m}\varphi'^2) = mgd(a\cos\varphi),$$

d. i.

$$(\nu.)\qquad \mathfrak{m}\varphi'\varphi''dt = -\,mga\sin\varphi\,.\,\varphi'dt\,;$$

und hieraus folgt sofort:

$$(\xi.)\qquad \varphi'' = -\,\frac{mga}{\mathfrak{m}}\sin\varphi\,.$$

Dies ist aber die bekannte Differentialgleichung für die Bewegung des Pendels.

§ 5.

Die Aequivalenz zwischen Arbeit und Wärme.

Maasseinheiten. — Als *Längen-* und *Gewichts-Einheit* haben wir Meter und Kilogramm*) festgesetzt; und demgemäss hatte sich (vgl. pg. 6) als *Arbeitseinheit* das sogenannte Meter-Kilogramm, d. i. diejenige Arbeit ergeben, welche erforderlich ist, um ein Kilogramm um ein Meter emporzuheben.

Andrerseits wollen wir als *Wärmeeinheit* diejenige Wärmemenge festsetzen, welche erforderlich ist, um ein Kilogramm Wasser von 0^0 auf 1^0 Celsius zu erwärmen.

Resultate der Erfahrung. — Bekanntlich kann Wärme durch Arbeit erzeugt werden, wie z. B. Eisen durch anhaltendes Hämmern zum Glühen gebracht werden kann; und ebenso kann umgekehrt Arbeit durch Wärme erzeugt werden, wie wir solches z. B. bei einer Dampfmaschine sehen, vermittelst deren die im Bergwerke gewonnenen Erze aus der Tiefe des Schachtes emporgehoben werden.

Sorgfältige Untersuchungen von *Rumford*, *Joule* u. A. (auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll) haben nun gezeigt, dass die erzeugte Menge des einen Agens stets *proportional* ist mit der aufgewandten Menge des andern; sie haben nämlich gezeigt, dass durch Aufwendung von 424 Arbeitseinheiten stets 1 Wärmeeinheit hervorgebracht wird, und dass umgekehrt durch Aufwendung von 1 Wärmeeinheit stets 424 Arbeitseinheiten erzeugt werden; oder (um beides zusammenzufassen) sie haben gezeigt, *dass 1 Wärmeeinheit äquivalent ist mit 424 Arbeitseinheiten.*

Selbstverständlich ist die hier genannte Zahl 424 keine völlig exacte, vielmehr ihre genauere Feststellung die Aufgabe fernerer Forschungen. Bezeichnen wir den (noch unbekannten) *wahren Werth* jener Zahl mit $\mathfrak{A}$, so werden wir also zu sagen haben,

---

*) Bekanntlich wird ein Kilogramm definirt als das Gewicht von einem Cubik*decimeter* Wasser im Maximum der Dichte, d. i. bei 4^0 Celsius. Oder anders ausgedrückt: 1000 Kilogramm repräsentiren das Gewicht von einem Cubik*meter* Wasser bei 4^0 Celsius.

(37.) *dass eine Wärmeeinheit äquivalent ist mit* $\mathfrak{A}$ *Arbeitseinheiten.*

Man pflegt diese Zahl $\mathfrak{A}$ *das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit*, oder kürzer das *mechanische Aequivalent der Wärme* zu nennen*).

Ein Quantum von S Arbeitseinheiten wird kurzweg mit S zu bezeichnen sein. Andrerseits aber wird ein Quantum von Q Wärmeeinheiten, jenachdem man *calorisches* oder *mechanisches Maass* anwenden will, bald mit Q, bald mit $\mathfrak{A}Q$ zu bezeichnen sein.

§ 6.

Das Princip der Energie für ein empirisch gegebenes materielles System.

Wir haben wohl zu unterscheiden zwischen einem *Newton*'schen System und zwischen einem *empirisch* gegebenem System.

Unter einem *Newton*'schen System verstanden wir ein materielles System, welches aus lauter discreten Massenpuncten besteht, zwischen denen Kräfte vorhanden sind, die nur von den Entfernungen abhängen. Bei einem solchen System ergab sich, wie wir gesehen haben (pag. 12) das Princip der Energie als eine nothwendige Consequenz der vorausgesetzten Eigenschaften. Ob aber ein solches System in der Natur wirklich existirt, oder nur unserer Einbildung angehört, wird strenge genommen niemals zu entscheiden sein; so dass also jenes *Newton*'sche System strenge genommen nur als ein *gedachtes* oder (anders ausgedrückt) als ein *mathematisch gegebenes* System zu bezeichnen ist.

Unter einem *empirisch gegebenen* materiellen System hingegen wird jede in der Natur anzutreffende Substanz zu verstehen sein, einerlei ob sie fest, flüssig oder gasförmig ist,

---

*) *Clausius* bedient sich in seinen Abhandlungen nicht der Zahl $\mathfrak{A}$, sondern der Zahl

$$A = \frac{1}{\mathfrak{A}}.$$

Diese Zahl A wird (wie leicht zu übersehen) das *Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit* zu nennen sein.

oder auch ein Complex verschiedener Substanzen. So z. B. wird ein solches System gebildet von den Molecülen einer gegebenen Wassermasse oder auch von den Molecülen eines gegebenen aus Wasser und Wasserdampf bestehenden Gemenges. Ueber ein solches *empirisches* System irgend einen Satz aufstellen zu wollen, der *nicht hypothetisch* wäre, ist offenbar ein Ding der Unmöglichkeit; — es sei denn, dass man bestimmte Annahmen machen wollte über die innere Constitution des Systems; alsdann aber würden diese Annahmen *hypothetisch* sein.

Seit langer Zeit hat sich indessen die Vorstellung oder Vermuthung Bahn gebrochen (und hierin besteht der eigentliche Angelpunkt der mechanischen Wärmetheorie), dass das für ein *Newton*'sches System als richtig erkannte Princip der Energie, oder wenigstens ein analoges Princip, auch gelten werde für jedes *empirische* System.

Jenes für ein *Newton*'sches System gefundene Princip sagt aus, dass die Zunahme der Energie stets ebenso gross sei, wie die von Aussen zugeführte Arbeit, und stellt sich dar durch die Formel (36. β):

(u.) $$E^{(1)} - E^{(0)} = S .$$

Nehmen wir nun statt des *Newton*'schen Systems irgend ein *empirisch* gegebenes System, so ist zu beachten, dass einem solchen Systeme von Aussen her nicht nur Arbeit, sondern auch Wärme zugeführt werden kann, und ferner zu beachten, dass, nach dem eben besprochenen Satze der Aequivalenz (§ 5.), Arbeit und Wärme in gleicher Weise in Anschlag zu bringen sind. Demgemäss dürfte die analoge Formel für ein *empirisch* gegebenes System etwa so lauten:

(v.) $$E^{(1)} - E^{(0)} = S + \mathfrak{A} Q,$$

wo S (nach wie vor) die von Aussen zugeführte *Arbeit*, andrerseits aber $\mathfrak{A} Q$ die von Aussen zugeführte Wärme vorstellt, ausgedrückt in mechanischem Maass*). Und in der That repräsentirt diese Formel (v.) dasjenige Princip, welches wir unsern ferneren Betrachtungen zu Grunde legen wollen. —

*) Ist nämlich Q die zugeführte Wärme nach *calorischem* Maas, so ist dieselbe, nach *mechanischem* Maas gerechnet, gleich $\mathfrak{A} Q$; vgl. pag 17.

Die Formel (v.) bezieht sich auf einen beliebigen Zeitraum $t^{(0)} \ldots t^{(1)}$, und wird, bezogen auf einen *unendlich kleinen* Zeitraum dt, darzustellen sein durch

$$\text{(w.)} \qquad dE = \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q,$$

wo alsdann $\bar{d}S$ und $\mathfrak{A}\bar{d}Q$ diejenigen Quantitäten von Arbeit und Wärme vorstellen, welche dem Systeme während dieses unendlich kleinen Zeitraums von Aussen zugeführt sind. Alles zusammengefasst, können wir also das in Rede stehende Princip folgendermassen aussprechen:

Für ein empirisch gegebenes System finden stets die die Formeln statt:

$$\text{(38. }\alpha) \qquad dE = \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q,$$

$$\text{(38. }\beta) \qquad E^{(1)} - E^{(0)} = S + \mathfrak{A}Q.$$

D. h. für ein empirisch gegebenes System existirt stets eine gewisse nur vom augenblicklichen Zustande des Systems abhängende Function E, welche die Eigenschaft besitzt, in jedem Zeitraum um ebensoviel anzuwachsen, als die dem System während dieses Zeitraumes von Aussen zugeführte Arbeit und Wärme beträgt).*

*Die Function E, deren Beschaffenheit im Allgemeinen ebenso unbekannt ist, wie die Beschaffenheit des betrachteten Systems, mag die Energie oder (genauer ausgedrückt) die innere Energie**) des Systems genannt werden; und demgemäss mag das durch* (38. α, β) *ausgesprochene Princip das Princip der Energie heissen.*

---

*) Wenn wir die Summe $S + \mathfrak{A}Q$ kurzweg den *Betrag* der zugeführten Arbeit und Wärme nennen, so mag dabei ein nahe liegender Vergleich gestattet sein.

Der *Betrag* von S Silber- und Q Goldmünzen ist offenbar nicht $S + Q$, sondern $S + \mathfrak{A}Q$, falls nämlich $\mathfrak{A}$ den *Silberwerth der einzelnen Goldmünze* vorstellt. Desgleichen ist auch der *Betrag* von S Arbeits- und Q Wärmeeinheiten nicht $= S + Q$, sondern $= S + \mathfrak{A}Q$ zu setzen, falls man nämlich unter $\mathfrak{A}$ den *Arbeitswerth oder das Arbeitsäquivalent von je einer Wärmeeinheit* versteht.

**) Denselben Namen haben *Thomson*, *Rankine* und *Clausius* gebraucht. Uebrigens hat *Clausius* diese Energie in seinen Abhandlungen nicht mit E, sondern mit U bezeichnet.

Zeuner hat die Energie ebenfalls mit U bezeichnet, nennt sie aber

Ist das System sowohl im mechanischen als auch im calorischen Sinne *sich selber überlassen* [sind also weder Kräfte vorhanden, die von Aussen auf das System einwirken, noch auch Communicationen, vermöge deren Wärme von Aussen her in das System übergeht oder umgekehrt aus dem System nach Aussen abfliesst] so sind S und Q gleich Null; so dass die Formel (38. β) die Gestalt annimmt: $E^{(1)} = E^{(0)}$. Also:

Ist das System sich selber überlassen, so findet für jeden Zeitraum die Formel statt:

$$E^{(1)} = E^{(0)}. \tag{38. γ}$$

D. h. die Energie des Systems bleibt alsdann fortwährend constant.

Die zugeführte (resp. abgegebene) Wärme. — Die Wärmemenge Q, welche einem materiellen System während eines gegebenen Zeitraums $t^{(0)} \ldots t^{(1)}$ von Aussen zugeführt wird, kann je nach Umständen positiv oder negativ sein. Werden z. B. dem Systeme während dieses Zeitraumes 5 Wärmeeinheiten von Aussen *zugeführt*, so ist $Q = 5$. Findet hingegen der umgekehrte Fall statt, indem das System während jener Zeit 5 Wärmeeinheiten nach Aussen *abgiebt*, so ist $Q = -5$. Eine Wärme*abgabe* kann also angesehen werden als *Zuführung* einer *negativen* Wärmemenge.

Die zugeführte (resp. abgegebene) Arbeit. — Die von der Schwerkraft auf ein materielles System ausgeübte Arbeit ist, wie wir früher (pag. 3) gesehen haben, gleich dem Gewicht des Systems, multiplicirt mit der vertikalen Senkung seines Schwerpunctes, also bald positiv, bald negativ, jenachdem während des betrachteten Zeitraums wirklich eine *Senkung* des Schwerpunctes, oder aber das Gegentheil, nämlich eine *Hebung* jenes Punctes erfolgt. Aehnliches wird zu bemerken sein, wenn an Stelle der Schwerkraft irgend welche andere

---

die *innere Wärme.* — Die Energie E ist dieselbe Grösse, welche vom Vater des Verf. (in seinen Vorlesungen an der Königsberger Universität) der *Arbeitsvorrath* des Systems genannt, und mit W bezeichnet wird. Wiederum ein anderer Name findet sich in den Abhandlungen von *Kirchhoff;* dieser nämlich bezeichnet die Energie E mit $-\mathfrak{W}$, und nennt alsdann $\mathfrak{W}$ die *Wirkungsfunction.*

äussere Kraft auf das System einwirkt; und es wird also die während eines gegebenen Zeitraumes $t^{(0)} \dots t^{(1)}$ von den äusseren Kräften auf das System ausgeübte Arbeit S je nach Umständen zuweilen positiv, zuweilen negativ sein. Ist S positiv, etwa $= 5$, so soll 5 die dem System von Aussen *zugeführte* Arbeit heissen; und ist andrerseits S negativ, etwa $= -5$, so mag 5 die von dem System nach Aussen *abgegebene* Arbeit genannt werden. — Diese Bezeichnungen für S, deren wir uns zum Theil auch schon früher bedient haben (zum ersten Mal auf pag. 11), enthalten keine tiefer liegende Wahrheiten, sondern sind als äusserliche Conventionen zu betrachten, welche dazu dienen, um in Betreff der Arbeit S und der Wärme Q eine übereinstimmende Ausdrucksweise zu ermöglichen.

Schlussbemerkung. — Dass das durch (38. α, β, γ) für jedes empirisch gegebene System ausgesprochene *Princip der Energie* nicht als ein Satz von mathematischer Evidenz, sondern strenge genommen nur als eine Hypothese zu betrachten sei, ist bereits hinlänglich betont worden*). Hinzuzufügen ist aber, dass jenes Princip nicht einmal mit gehöriger Strenge formulirt werden kann. Es hindert uns daran zweierlei. Erstens nämlich wissen wir bei einem *empirisch* gegebenen (also seiner eigentlichen Constitution nach unbekannntem) System nicht in allgemein gültiger Weise zu definiren, was unter seinem *augenblicklichen Zustande* zu verstehen ist. Zweitens aber könnte vielleicht unter Umständen neben Arbeit und Wärme noch irgend ein drittes mit jenen parallel stehendes Agens ins Spiel treten, welches alsdann mit jenen in gleicher Weise zu berücksichtigen sein würde.

---

*) Allerdings hat man hin und wieder behauptet, dass jedes *empirische* System in letzter Instanz (d. i. in seine letzten Elemente aufgelöst) zugleich auch ein *Newton*'sches System sein müsse, und dass daher das Princip der Energie, weil es für ein *Newton*'sches System mit mathematischer Strenge bewiesen sei, auch gültig sein müsse für jedes *empirische* System. Eine solche Behauptung entbehrt indessen des zureichenden Grundes.

§ 7.

Versuch, das Princip der Energie zu deduciren aus zwei einfacheren Grundsätzen*).

Es soll versucht werden, das in Rede stehende Princip (38. α, β, γ) aus zwei allgemeinen Grundsätzen zu deduciren, welche, obwohl ebenfalls hypothetisch, doch wenigstens durch grössere *Einfachheit* sich auszeichnen. Die Grundsätze lauten:

(39. A). *Erster Grundsatz. — Dasjenige Quantum von Arbeit und Wärme, welches einem gegebenen materiellen System von Aussen zuzuführen ist, damit dasselbe, von einem gegebenen Anfangszustande aus, eine gegebene Reihe von Zuständen durchlaufe, hängt lediglich ab von der Beschaffenheit dieser Zustände.*

(39. B) *Zweiter Grundsatz. — Dasjenige Quantum von Arbeit und Wärme, welches dem System von Aussen her zuzuführen ist, damit dasselbe, von einem gegebenen Anfangszustande aus, irgend eine Reihe von Zuständen durchlaufe, schliesslich aber in jenen anfänglichen Zustand wieder zurückkehre, ist immer gleich Null.*

Der *erste* Grundsatz hat bereits an und für sich eine hohe Wahrscheinlichkeit. Andrerseits kann die Wahrscheinlichkeit des *zweiten* vermehrt werden durch folgende apagogische Betrachtung:

Wäre bei irgend einem Kreisprocess (d. i. bei irgend einer in sich zurückkehrenden Reihe von Zuständen) das dem System von Aussen zugeführte Quantum von Arbeit und Wärme *nicht* $= 0$, sondern etwa $= g$, so würde dieses Quantum bei $n$maliger Wiederholung des Kreisprocesses $= ng$ sein; und es würde also das System, wenn man n in infinitum wachsen lässt, mehr und mehr Arbeit und Wärme einschlucken, ohne schliesslich in seinem Zustande irgend welche Aenderung zu erleiden. Das aber scheint ungereimt.

Deduction des Principes der Energie aus den angegebenen Grundsätzen. — Es seien $\alpha, \beta, \cdots \varrho$ die *charakteristischen* Variablen des gegebenen Systems, d. i. diejenigen Variablen,

---

*) Will man den eigentlichen Faden des vorliegenden Werkes verfolgen, so ist dieser § zu überschlagen; denn derselbe enthält nur *beiläufige* Betrachtungen.

durch deren Werthangabe der jedesmalige Zustand des Systems sich bestimmt. — Durch Zuführung von Arbeit und Wärme lassen wir das System aus dem Zustande

$$(40.)\qquad (\alpha, \beta, \cdots\cdot \varrho)$$

in einen benachbarten Zustand

$$(41.)\qquad (\alpha + d\alpha, \beta + d\beta, \cdots\cdot \varrho + d\varrho)$$

übergehen, und zwar der Art, dass der Uebergang auf dem *kürzesten* Wege erfolgt, nämlich auf dem Wege $(\alpha + \lambda d\alpha, \beta + \lambda d\beta, \cdots\cdot \varrho + \lambda d\varrho)$, wo λ eine von 0 auf 1 anwachsende Zahl vorstellt. Das hiezu erforderliche Quantum von Arbeit und Wärme $\bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q$ kann, zufolge des ersten Grundsatzes (39. A), nur abhängen von der Beschaffenheit der durchlaufenen Zustände, also nur abhängen von $\alpha, \beta, \cdots\cdot \varrho$ und $d\alpha, d\beta, \cdots\cdot d\varrho$; was angedeutet sein mag durch die Formel:

$$(42.)\qquad \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q = f(\alpha, \beta, \cdots\cdot \varrho, d\alpha, d\beta, \cdots\cdot d\varrho).$$

Hieraus folgt durch Entwickelung nach den Argumenten $d\alpha, d\beta, \cdots d\varrho$ und mit Vernachlässigung der zweiten und höheren Dimensionen dieser Argumente:

$$(43.)\qquad \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q = f(\alpha, \beta, \cdots\cdot \varrho, 0, 0, \cdots\cdot 0) + \mathsf{A}d\alpha + \mathsf{B}d\beta + \cdots\cdot \mathsf{P}d\varrho,$$

wo $\mathsf{A}, \mathsf{B}, \cdots\cdot \mathsf{P}$ nur von $\alpha, \beta, \cdots\cdot \varrho$ abhängen.

Der Formel (43.) zufolge repräsentirt der dort auf der rechten Seite vorhandene *erste* Term:

$$(44.)\qquad f(\alpha, \beta, \cdots\cdot \varrho, 0, 0, \cdots\cdot 0)$$

denjenigen Specialwerth, welchen $\bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q$ annehmen würde für $d\alpha = d\beta = \cdots\cdot = d\varrho = Null$, also dasjenige Quantum Arbeit und Wärme, welches dem System von Aussen her mitgetheilt werden müsste, um dasselbe aus dem Zustande $(\alpha, \beta, \cdots\cdot \varrho)$ überzuführen in *eben denselben* Zustand $(\alpha, \beta, \cdots\cdot \varrho)$. Ist mithin t der Zeitaugenblick dieses Zustandes, so kann jener Term (44.) als dasjenige Quantum Arbeit und Wärme bezeichnet werden, welches dem Systeme zuzuführen ist vom Augenblick $(t - 0)$ bis zum Augenblick $(t + 0)$. Hieraus folgt, dass jener Term $= 0$ ist, dass also die Formel (43.) die einfachere Gestalt annimmt:

$$(45.)\qquad \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q = \mathsf{A}d\alpha + \mathsf{B}d\beta + \cdots\cdot + \mathsf{P}d\varrho.$$

Nunmehr folgt aus dem zweiten Grundsatz (39. B), dass das Integral des Ausdruckes (45.):

(46.) $$\int (A d\alpha + B d\beta + \cdots + P d\varrho),$$

ausgedehnt über irgend einen in sich zurücklaufenden Weg (d. i. über irgend eine in sich zurückkehrende Reihe von Zuständen) *verschwinden* muss. Hieraus folgt weiter, dass das von einem Zustande $(\alpha_0, \beta_0, \cdots \varrho_0)$ auf beliebigem Wege bis zu einem andern Zustande $(\alpha, \beta, \cdots \varrho)$ erstreckte Integral

(47.) $$\int_{(\alpha_0, \beta_0, \cdots \varrho_0)}^{(\alpha, \beta, \cdots \varrho)} (A d\alpha + B d\beta + \cdots + P d\varrho)$$

von jenem Wege unabhängig ist, also lediglich abhängt vom Anfangs- und Endzustande. Denkt man sich also den Anfangszustand $(\alpha_0, \beta_0, \ldots \varrho_0)$ in bestimmter Weise fixirt, so wird der Werth des Integrals nur vom Endzustande $(\alpha, \beta, \ldots \varrho)$ abhängen; was angedeutet sein mag durch die Formel:

(48.) $$\int_{(\alpha_0, \beta_0, \cdots \varrho_0)}^{(\alpha, \beta, \cdots \varrho)} (A d\alpha + B d\beta + \cdots + P d\varrho) = E(\alpha, \beta, \cdots \varrho),$$

wo E als Functionszeichen dient. — Lässt man in dieser Formel die Variablen $\alpha, \beta, \ldots \varrho$ um $d\alpha, d\beta, \ldots d\varrho$ wachsen, so folgt sofort:

(49.) $$A d\alpha + B d\beta + \cdots + P d\varrho = dE(\alpha, \beta, \cdots \varrho),$$

oder mit Rücksicht auf (45.):

(50.) $$\bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q = dE(\alpha, \beta, \cdots \varrho);$$

in Worten ausgedrückt: Dasjenige Quantum Arbeit und Wärme, welches dem System von Aussen her zuzuführen ist, damit dasselbe aus einem Zustande $(\alpha, \beta, \cdots \varrho)$ in einen benachbarten Zustand $(\alpha + d\alpha, \beta + d\beta, \cdots \varrho + d\varrho)$ übergeht, ist darstellbar durch das entsprechende Differential einer gewissen Function $E(\alpha, \beta, \cdots \varrho)$. Dies aber ist das zu deducirende Princip der Energie (38. α, β, γ).

Bemerkung. — Die hier angewendete Methode zur Ableitung des Princips der Energie scheint insofern bedenklich, als man a priori offenbar nicht wissen kann, ob durch Zuführung von Arbeit und Wärme *jede beliebige* Zustandsänderung $(d\alpha, d\beta, \cdots d\varrho)$ hervorgebracht werden kann. Ist solches aber nicht der Fall, so würden wir auch nicht berechtigt sein, die Grössen $d\alpha, d\beta, \cdots d\varrho$ als *willkührliche* Grössen anzusehen, wie doch geschehen ist.

Zweites Capitel.

Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie speciell für Gase.

§ 8.

Einige Präliminarien.

Die anzuwendenden Hülfsmittel. — Bei der Entwickelung dieser Theorie werden wir ausser dem Princip der Energie drei experimentelle Gesetze benutzen, nämlich

(I.) das *Mariotte-GayLussac*'sche Gesetz (§ 9.),

(II.) das *Regnault-Joule*'sche Ergebniss, dass ein Gas, wenn es sich ausdehnt, ohne Arbeit zu leisten, seine Temperatur nicht ändert (§ 16.),

(III.) das *Regnault*'sche Gesetz, dass die specifische Wärme für constantes Volumen bei den Gasen constant ist (§ 17.).

Diese Gesetze (I.), (II.), (III.) sind, wie sogleich bemerkt sein mag, nur approximativ gültig, oder (was auf dasselbe hinauskommt) nur gültig innerhalb gewisser Grenzen; und dieser Umstand überträgt sich auf die zu entwickelnde Theorie.

Uebrigens pflegt man neben den *wirklichen* Gasen *ideale* Gase sich vorzustellen, die jenen Gesetzen (I.), (II.), (III.) in voller Strenge entsprechen. Für solche *ideale**) Gase wird alsdann die zu entwickelnde Theorie ebenfalls in voller Strenge gelten.

Die Temperatur. — Diese mag mit t bezeichnet, und stets nach der *Celsius*'schen Scala gemessen werden.

---

*) Man nennt diese idealen Gase auch *ideal-permanente* oder *vollkommene* Gase. (Vgl. z. B. Clausius I, pag. 25.)

Spannung oder Druck. — Beide Worte mögen genau in *derselben* Bedeutung gebraucht werden; je nach Bequemlichkeit bald das eine, bald das andere. Da wir Meter und Kilogramm als Längen- und Gewichts-Einheit festgesetzt haben, *so wird unter einem Druck von der Stärke p ein solcher zu verstehen sein, der p Kilogramm pro Quadratmeter beträgt.* In der That werden wir an dieser Definition *beständig* festhalten, ohne dabei aber auf die Annehmlichkeiten zu verzichten, welche durch Benutzung *anderer* Messungsmethoden, nach Millimetern Quecksilber oder nach Atmosphären hin und wieder entstehen. Ist z. B. von Drucken oder Spannungen p, p', p'' die Rede, welche die Werthe hätten

$$p = 5 \text{ Mill.}, \qquad p' = 9 \text{ Atm.}, \qquad p'' = 3,$$

so sollen darunter Spannungen verstanden sein, deren eigentliche (auf Kilogramm und Quadratmeter bezogene) Werthe so lauten:

$$p = 5 \cdot 13{,}596, \quad p' = 9 \cdot 10333, \quad p'' = 3.$$

Mit andern Worten:

(1.) *Die in unsern Formeln hin und wieder auftretenden Symbole* Mill. *und* Atm. *sind als* ***numerische Factoren*** *aufzufassen, deren Werthe lauten:*

$$\text{Mill.} = 13{,}596,$$

$$\text{Atm.} = 13{,}596 \cdot 760 = 10333.$$

Diese Werthe resultiren in bekannter Weise. Das Gewicht von 1 ***Cubikdecimeter*** Quecksilber oder (was dasselbe) von $\frac{1}{1000}$ ***Cubikmeter*** Quecksilber ist nämlich, nach den angestellten Messungen = 13,596 Kilogramm. Mit andern Worten: 13,596 Kilogramm ist das Gewicht einer Quecksilbersäule von 1 Quadratmeter Basis und 1 Millimeter Höhe. Mithin repräsentiren 760 · 13,596 Kilogramm das Gewicht einer Quecksilbersäule von 1 Quadratmeter Basis und 760 Millimeter Höhe.

Specifisches Gewicht und specifisches Volumen. — Ist m die *Masse* einer gegebenen homogenen Substanz, mithin $M = mg$ ihr *Gewicht,* und ist ferner v ihr *Volumen,* so heisst bekanntlich

(2.) $$\delta = \frac{M}{v}$$

das *specifische Gewicht*, und

(3.) $$\omega = \frac{v}{M}$$

das *specifische Volumen* der Substanz. Mit andern Worten:

(4.) *Unter dem specifischen Gewicht ist das Gewicht der Volumeinheit, und umgekehrt unter dem specifischen Volumen das Volumen der Gewichtseinheit zu verstehen.*

Selbstverständlich sind dabei Gewicht und Volumen stets bezogen zu denken auf die festgesetzten Maasseinheiten, also auf Kilogramm und Cubikmeter.

Quantität und Dichtigkeit. — Diese Worte mögen hin und wieder zur Abkürzung dienen, nämlich *Quantität oder Quantum* zur Bezeichnung der Gewichtsmenge, und *Dichtigkeit* zur Bezeichnung des specifischen Gewichtes. Ist also z. B. von einem Quecksilberquantum 5 die Rede, so soll darunter eine Quecksilbermasse verstanden werden, deren *Gewicht* 5 Kilogramm beträgt.

§ 9.

Das Mariotte-GayLussac'sche Gesetz.

Wir können den Zustand eines gegebenen Gasquantums M in mancherlei Weise ändern, z. B. durch Vergrösserung oder Verkleinerung des Volumens, oder durch Zuführung oder Entziehung von Wärme. Wie wir aber den Zustand auch ändern mögen, stets wird nach dem *Mariotte-GayLussac*'schen Gesetz die Relation stattfinden:

(5.) $$vp = MR(a + t),$$

wo v, p, t Volumen, Spannung und Temperatur vorstellen, während a und R Constante sind. Führen wir statt des Volumens v die sogenannte Dichtigkeit

$$\delta = \frac{M}{v}$$

ein, [vgl. (2.)], so können wir jene Relation auch so schreiben:

(5. a) $$\frac{p}{\delta} = R(a + t)\ .$$

Die Constante a hat für alle Gase *denselben* Werth. Dieser lautet bei Anwendung der festgesetzten Maasseinheiten:

$$(6.) \qquad a = 273\,.$$

Hingegen hat die Constante R sehr *verschiedene* Werthe, je nach der Natur des betrachteten Gases. Sie ist z. B. $= 29$ für Sauerstoff, und $= 422$ für Wasserstoff*).

Die sogenannte absolute Temperatur. — Oft ist es bequemer statt t die Summe

$$T = a + t$$

einzuführen. Man nennt diese Summe T die *absolute Temperatur*, während t selber etwa als die *Celsius*'sche *Temperatur* zu bezeichnen ist.

§ 10.

Die Methode der graphischen Darstellung.

Man spricht von dem *Zustande* eines Gases. — Sind zwei Quantitäten Sauerstoff gegeben, jede von M Kilogramm Gewicht und jede eingeschlossen in eine besondere Hülle, so wird offenbar der Zustand der einen identisch sein mit dem der andern, sobald beide dasselbe Volumen, dieselbe Spannung und dieselbe Temperatur besitzen. Doch ist von diesen drei Bedingungen die letzte überflüssig. Denn aus $v = v_1$ und

*) Die Werthe von R sind (bei den festgesetzten Maasseinheiten) für die einzelnen Gase folgende (Zeuner, pag. 105):

Name des Gases	R
Atmosphärische Luft	29,272
Sauerstoff	26,475
Stickstoff	30,134
Wasserstoff	422,612
Kohlensäure	19,143

Uebrigens sei von Neuem bemerkt, dass das *Mariotte-GayLussac*'sche Gesetz für ein *wirkliches* Gas kein vollkommen strenges Gesetz ist. Hiermit hängt zusammen, dass *Regnault* und *Magnus* für die Constante a bei ein und demselben Gas verschiedene Werthe fanden, je nachdem sie bei constant erhaltenem *Volumen* die Einwirkung der Temperaturerhöhung auf den *Druck*, oder aber bei constant erhaltenem *Druck* die Einwirkung der Temperaturerhöhung auf das *Volumen* beobachteten (Clausius, I, pag. 25).

$p = p_1$ *folgt bereits:* $t = t_1$, sobald man Rücksicht nimmt auf das *Mariotte-GayLussac*'sche Gesetz (5.). Sollen also die Zustände jener beiden Quantitäten identisch sein, so ist nur erforderlich, dass beide *dasselbe Volumen* und *dieselbe Spannung* haben. Mit andern Worten:

(7.) *Der Zustand einer gegebenen Gasquantität M ist nur abhängig von Volumen und Spannung, also nur abhängig von v und p.*

Demgemäss wird jeder Zustand der gegebenen Gasquantität darstellbar sein durch einen *Punct in der Ebene* mit den Coordinaten v, p, und jede Reihe auf einander folgender Zustände durch eine Reihe solcher Puncte d. i. durch eine *Curve*. Nehmen wir an (was in Zukunft stets geschehen soll),

(8.) *die v-Axe des Coordinatensystems liege horizontal, mithin die p-Axe vertikal**),

so sind die Curven constanten Druckes

(9.) $$p = \text{Const.}$$

lauter *horizontale gerade Linien*, und die Curven constanten Volumens

(10.) $$v = \text{Const.}$$

lauter *vertikale gerade Linien*. Die Curven constanter Temperatur sind ausgedrückt durch

(11. a) $$t = \text{Const.},$$

und können daher, wenn man für t den aus (5.) entspringenden Werth substituirt, auch ausgedrückt werden durch:

(11. b) $$\frac{vp}{MR} - a = \text{Const.},$$

oder (was dasselbe ist) durch:

(11. c) $$vp = \text{Const.}$$

Hieraus folgt, dass die Curven constanter Temperatur lauter *gleichseitige Hyperbeln* sind, welche die Coordinatenaxen zu Asymtotenaxen haben.

Von Wichtigkeit ist es, diejenigen Operationen zu betrachten, vermittelst deren man die Curven oder Zustandsreihen (9.), (10.), (11. a, b, c) wirklich hervorzubringen im Stande ist. Dies soll im folgenden § geschehen.

---

*) Man vgl. z. B. die Figur 11, pag. 46.

§ 11.

Die Curven constanten Druckes, constanter Spannung, constanter Temperatur und die calorischen Curven.

Ein gegebenes Gasquantum M sei enthalten in einem vertikal stehenden cylindrischen Gefäss; dieses Gefäss sei oben geschlossen durch einen beweglichen Stempel, dessen Gewicht durch aufgelegte Metallstücke beliebig vermehrt werden kann. Bezeichnen wir in irgend einem Augenblick das Gewicht des Stempels (inclusive der aufgelegten Metallstücke) mit P, und abstrahiren wir vom Druck der Atmosphäre (indem wir etwa annehmen, der Apparat befinde sich in einem luftleeren Raum), so wird die Spannung p im Innern des Gases den Werth besitzen:

Fig. 2.

M

q

$$p = \frac{P}{q}, \qquad (12.)$$

wo q den Querschnitt des Gefässes bezeichnet.

Wollen wir nun den Zustand des Gases M *ändern*, so werden wir entweder *mechanisch* einwirken, indem wir die dem Gase aufgebürdete Belastung P vergrössern resp. vermindern, oder *calorisch* einwirken, indem wir dem Gase Wärme zuführen resp. entziehen*). Durch geeignete Anwendung dieser Methoden sind wir im Stande, die vorhin besprochenen Zustandsreihen oder Curven wirklich hervorzubringen. Um solches zu zeigen, betrachten wir jene Curven der Reihe nach, und daneben noch eine vierte Gattung von Curven, die sogenannten *calorischen* Curven.

Die Curven constanten Druckes (9.) sind dargestellt durch lauter *horizontale* Linien. Soll der Zustand des Gases längs einer solchen Linie z. B. längs der Linie

$$p = 20$$

fortschreiten, so werden wir [nach (12.)] eine Belastung anwenden, deren Gewicht $P = 20q$ ist, und sodann durch Zuführung oder Entziehung von Wärme eine allmählig fort-

*) Man führt dem Gase Wärme zu, wenn man den Apparat (Fig. 2) mit irgend welchen *wärmeren* Substanzen (z. B. mit einer Spiritusflamme) in Berührung bringt; und man wird andrerseits dem Gase Wärme entziehen, sobald man jenen Apparat mit *kälteren* Substanzen in Contact setzt.

schreitende Expansion oder Contraction des Gases bewirken. Denn alsdann ändert sich das Volumen v des Gases, während seine Spannung p beständig $= 20$ bleibt.

Die Curven constanten Volumens (10.) sind dargestellt durch lauter *vertikale Linien.* Soll der Zustand des Gases längs einer solchen Linie z. B. längs der Linie

$$v = 12$$

fortschreiten, so werden wir den Stempel in diejenige Lage bringen, bei welcher das Volumen des Gefässes gerade $= 12$ ist, und in dieser Lage fixiren (etwa durch Anlöthung an die Wandung des Gefässes); sodann aber durch Zuführung oder Entziehung von Wärme die Spannnng p des Gases allmählig steigern oder erniedrigen. Denn hiebei ändert sich p, während v beständig $= 12$ bleibt.

Die Curven constanter Temperatur oder Temperaturcurven (11.) sind dargestellt durch lauter *gleichseitige Hyperbeln.* Von diesen Curven mag etwa diejenige in Betracht gezogen werden, für welche

$$t = 25$$

ist, also diejenige, deren Gleichung [nach (5.)] dargestellt ist durch:

$$vp = MR(a + 25)\,.$$

Ist die Temperatur t des Gases in irgend einem Augenblick $= 25$, und soll nun der Zustand des Gases in solcher Weise sich ändern, dass seine Temperatur beständig $= 25$ bleibt, so bedarf es entweder *einer Compression, verbunden mit Wärmeentziehung*, oder einer *Expansion, verbunden mit Wärmezuführung.* Denn bei einer Compression *ohne* gleichzeitige Wärmeentziehung würde (wie die Erfahrung zeigt) eine innere *Erhitzung*, also ein Steigen der Temperatur eintreten; und andrerseits würde bei einer Expansion des Gases *ohne* gleichzeitige Zuführung von Wärme eine *Abkühlung*, also ein Sinken der Temperatur erfolgen.

Die erforderliche Wärmezuführung oder Wärmeentziehung wird am einfachsten dadurch erreicht, dass man den das Gas enthaltenden Apparat (Fig. 2.) in eine sehr grosse Wärmequelle von der vorgeschriebenen constanten Temperatur $t = 25$ einsenkt; denn diese wird alsdann das Gas, indem sie ihm

bald Wärme entzieht, bald mittheilt, beständig in derjenigen Temperatur erhalten, welche sie selber besitzt.

Ist mithin der Apparat in diese constante Wärmequelle eingesenkt, so wird man bei successiver Aenderung der dem Gase aufgebürdeten Belastung P eine Reihe von Zuständen erhalten, bei denen p und v variiren, während t beständig $= 25$ bleibt. Mit andern Worten: Man erhält eine Zustandsreihe oder Curve constanter Temperatur.

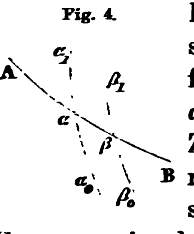
Wir fügen schliesslich noch folgende Bemerkung hinzu: Jede *Temperaturcurve* ist eine Hyperbel, und analytisch dargestellt durch eine Gleichung von der Form

$$vp = MR(a + t), \tag{13.}$$

wo alsdann t den sogenannten *Parameter* der Curve bezeichnet. Lässt man diesen Parameter *wachsen*, so erhält man höher und höher gelegene Hyperbeln, etwa zu Anfang AB, später $A'B'$ (Fig. 3). Durch jede solche Hyperbel oder Temperaturcurve AB zerfällt also die vp Ebene in zwei Gebiete, von denen das *oberhalb* AB befindliche die Zustände *höherer* Temperatur, das *unterhalb* AB gelegene die Zustände *tieferer* Temperatur umfasst.

Fig. 3.

Die calorischen oder adiabatischen Curven*). — Denkt man sich das Gas durch eine den Apparat (Fig. 2) umgebende adiathermane Hülle gegen Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe geschützt, so wird im Falle der Compression eine innere Erhitzung, also eine Steigerung der Temperatur stattfinden. Ist mithin α der gegebene Anfangszustand (Fig. 4), und $A\alpha B$ die durch α gehende Temperaturcurve, so wird der Zustand des Gases im Falle einer Compression nicht längs der Curve $B\alpha A$ fortschreiten, sondern längs irgend welcher unbekannten Curve $\alpha\alpha_1$ in das *oberhalb* $A\alpha B$ befindliche Gebiet hinein-


Fig. 4.

*) Der Name: *calorische Curven* ist eingeführt vom Vater des Verf. (in seinen Vorlesungen an der Königsberger Universität). Andrerseits ist der Name: *adiabatische Curven* von englischen und später auch von französischen Autoren gebraucht worden.

wandern. Diese unbekannte Curve heisst eine *calorische* oder *adiabatische* Curve.

(14.) *Eine calorische Curve ist mithin zu definiren als diejenige Curve, längs welcher der Zustand eines gegen Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe geschützten Gases fortschreitet im Falle einer Compression oder Expansion.*

Offenbar existiren unendlich viele calorische Curven $\alpha_0 \alpha \alpha_1$, $\beta_0 \beta \beta_1$, etc. etc. (Fig. 4). Soll der Zustand des gegebenen Gases längs einer solchen Curve, z. B. längs $\beta_0 \beta \beta_1$ fortwandern, so wird man zuvörderst das Gas in den Zustand β_0 versetzen, sodann den das Gas enthaltenden Apparat (Fig. 2) mit einer adiathermanen Hülle umkleiden, und nunmehr die Belastung P allmählig vergrössern. Ist in solcher Weise der Zustand längs der calorischen Curve von β_0 über β nach β_1 gelangt, so kann man ihn nun längs derselben Curve wieder zurückschreiten lassen, indem man die Belastung allmählig verringert.

Die noch unbekannten calorischen Curven können dargestellt gedacht werden durch eine Formel von der Gestalt

(15.) $$\psi(v, p) = u,$$

wo ψ eine unbekannte Function der beigefügten Argumente, andererseits u den *Parameter* dieser Curven bezeichnet. Uebrigens kann man die Formel (14.) auch so schreiben:

(16. α) $$[\psi(v, p)]^2 = u^2,$$

oder auch so:

(16. β) $$\log [\psi(v, p)] = \log u,$$

oder allgemeiner auch so:

(16. γ) $$\Pi[\psi(v, p)] = \Pi(u),$$

wo Π eine beliebige Function bedeutet. Hieraus folgt, dass man als *Parameter* der calorischen Curven, statt u, auch u^2 oder $\log u$ oder $\Pi(u)$ benutzen darf. Von dieser Erlaubniss wird später Gebrauch gemacht werden.

§ 12.

Ueber die dem Gase von Aussen zuzuführende Arbeit.

Soll das gegebene Gas eine gegebene Reihe von Zuständen, d. i. eine in der vp Ebene gegebene Curve durchlaufen, so haben wir *mechanisch* und *calorisch* auf dasselbe einzuwirken. Wir wollen diese Einwirkungen näher bestimmen. Mit andern Worten: Wir wollen diejenigen Quantitäten von *Arbeit* und *Wärme* bestimmen, welche dem Gase von Aussen zuzuführen sind, damit sein Zustand längs der gegebenen Curve fortschreite. Dabei wollen wir successive, in diesem § *nur die Arbeit*, im folgenden § *nur die Wärme* ins Auge fassen.

Bei Berechnung der *Arbeit* sind drei Fälle zu unterscheiden, jenachdem die vorgeschriebene Curve eine Curve constanter Spannung (d. i. eine horizontale gerade Linie), oder eine Curve constanten Volumens (d. i. eine vertikale gerade Linie), oder endlich eine beliebig gegebene Curve ist*).

Fortgang längs einer Curve constanter Spannung. — Wollen wir das Gas M, welches ebenso wie früher in den cylindrischen Apparat (Fig. 5) eingeschlossen sein mag, fortschreiten lassen längs einer Curve constanter Spannung, so werden wir eine constante Belastung P anwenden, und sodann die Temperatur durch Zuführung oder Entziehung von Wärme allmählig erhöhen oder erniedrigen. Denn alsdann wird der Stempel allmählig steigen oder sinken, während die Spannung den constanten Werth behält:

Fig. 5.

M

$$p = \frac{P}{q}, \tag{17.}$$

wo q den Querschnitt des cylindrischen Gefässes bezeichnet.

Die hiebei auf das Gas einwirkenden äussern Kräfte

---

*) Man mag die *Umständlichkeit* der in diesem §. benutzten Methode entschuldigen. Es ist diese etwas umständliche Methode, welche man leicht durch eine einfachere Methode ersetzen kann, vom Verf. gewählt worden, um zwischen den Expositionen des gegenwärtigen §. und denen des folgenden §. eine gewisse *Symmetrie* herzustellen.

sind repräsentirt durch den vom Stempel ausgeübten Druck P und daneben durch die von der Gefässwandung ausgeübten Druckkräfte Π. Die Arbeit einer Kraft ist aber wesentlich abhängig von der Verrückung ihres Angriffspunctes, und $= 0$, sobald eine solche Verrückung *nicht* sattfindet (pag. 1). Hieraus folgt, dass die Arbeit der Kräfte Π stets $= 0$ ist, und dass mithin nur noch die Arbeit der vertikal nach unten gerichteten Kraft P übrig bleibt. Die Arbeit dieser Kraft P ist $= -Pdh$, sobald der Stempel um dh steigt, und $= +Pds$, sobald derselbe um ds sinkt*). Die von sämmtlichen *äusseren* Kräften auf das Gas ausgeübte Arbeit oder (kürzer ausgedrückt) *die von Aussen her dem Gase zugeführte Arbeit* besitzt also den Werth:

$$(18.) \qquad \bar{d}S = -Pdh, \quad \text{resp.} \quad \bar{d}S = +Pds.$$

Die Höhe des augenblicklich vom Gase erfüllten cylindrischen Raumes sei $= h$ (Fig. 5). Alsdann ist

$$(19.) \qquad v = qh.$$

Folglich wird, wenn der Stempel um dh steigt oder um ds sinkt, das Volumen v einen Zuwachs dv erhalten, der sich ausdrückt durch:

$$(20.) \qquad dv = +qdh, \quad \text{resp.} \quad dv = -qds.$$

Durch Division von (18.) und (20.) erhalten wir für beide Fälle (des Steigens und Sinkens) *ein und dieselbe* Formel:

$$(21.) \qquad \frac{\bar{d}S}{dv} = -\frac{P}{q},$$

oder mit Rücksicht auf (17.):

$$(22.) \qquad \frac{\bar{d}S}{dv} = -p.$$

---

*) Es ist nämlich P eine vertikal nach unten gerichtete auf das Gas M einwirkende Kraft, deren Angriffspunct in der unteren Fläche des Stempels liegt. Die Verschiebung dieses Angriffspunctes ist aber dargestellt durch dh, resp. ds. Folglich hat (pag. 1) die von der Kraft P auf das Gas M ausgeübte Arbeit den Werth:

$$Pdh \cos(P, dh), \quad \text{resp.} \quad Pds \cos(P, ds).$$

Diese Werthe aber verwandeln sich in

$$-Pdh \quad \text{resp.} \quad +Pds,$$

sobald man beachtet, dass die Richtungen P und ds vertikal nach *unten* laufen, während die Richtung dh vertikal nach *oben* geht.

Somit ergiebt sich der Satz:

Lässt man bei constantem p das Volumen des Gases von v auf $v + dv$ anwachsen, so wird die dabei dem Gase von Aussen zugeführte Arbeit ∂S den Werth besitzen:

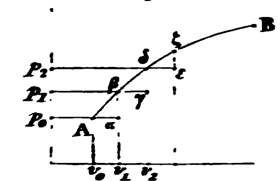
$$\partial S = -p\,dv \tag{23.}$$

Dabei ist es einerlei, ob dv positiv oder negativ ist.

Fortgang längs einer Curve constanten Volumens. — Soll v constant bleiben, so wird man den Stempel in einer bestimmten Lage fixiren (etwa anlöthen an die Gefässwandung), und sodann dem Gase Wärme zuführen resp. entziehen. Die hiebei von den *äusseren* Kräften P und Π verrichteten Arbeiten sind aber, weil ihre Angriffspuncte unverändert bleiben, sämmtlich $= 0$.

(24.) *Lässt man also bei constantem v den Druck von p auf $p + dp$ wachsen, so wird die dabei dem Gase von Aussen zugeführte Arbeit stets $= 0$ sein.*

Fortgang längs einer beliebigen Curve. — Eine *beliebig* gegebene Curve AB (Fig. 6) kann ersetzt werden durch eine in unendlich kleinen Stufen von A nach B laufende Zickzacklinie



$$A\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\zeta \cdots B,$$

deren einzelne Elemente alternirend horizontal und vertikal sind. Bezeichnen nun $S_{A\alpha}$, $S_{\alpha\beta}$, $S_{\beta\gamma}$, $\cdots$ diejenigen Arbeiten, welche dem Gase zugeführt werden müssen, um dasselbe successive von A nach α, von α nach β, von β nach γ, u. s. w. zu bringen, so erhält man durch alternirende Anwendung der Sätze (23.), (24.) sofort:

$$\begin{aligned} S_{A\alpha} &= -p_0(v_1 - v_0), & S_{\alpha\beta} &= 0, \\ S_{\beta\gamma} &= -p_1(v_2 - v_1), & S_{\gamma\delta} &= 0, \\ &\text{etc.} & &\text{etc.} \end{aligned} \tag{25.}$$

Hieraus aber folgt durch Addition, dass die der gegebenen Curve AB entsprechende Arbeit S_{AB} den Werth habe:

$$S_{AB} = -p_0(v_1 - v_0) - p_1(v_2 - v_1) - \cdots\cdot, \tag{26.}$$

oder kürzer geschrieben den Werth:

$$S_{AB} = -\int_A^B p\,dv, \tag{27.}$$

die Integration hinerstreckt über die gegebene Curve.

Das Integral $\int_A^B p\,dv$ repräsentirt offenbar den Quadratinhalt Ω eines Flächenstückes, welches von der v-Axe, von der gegebenen Curve AB, und von den Ordinaten der beiden Puncte A, B begrenzt ist. Somit folgt aus (27.):

$$S_{AB} = -\int_A^B p\,dv = -\Omega. \tag{28.}$$

Wir haben bisher (Fig. 6) vorausgesetzt, dass A *links* von B liegt. Nehmen wir gegenwärtig eine Curve AB, bei welcher umgekehrt A *rechts* von B liegt, und bezeichnen wir wiederunm mit Ω den positiven Quadratinhalt des von dieser Curve, von ihren beiden extremen Ordinaten und der v-Axe begrenzten Flächenstückes, so erhalten wir, wie leicht zu übersehen, statt der Formel (28.) folgende:

$$S_{AB} = -\int_A^B p\,dv = +\Omega, \tag{28'.}$$

welche von jener nur dadurch sich unterscheidet, dass $+\Omega$ statt $-\Omega$ steht.

Diese Formeln (28.) und (28'.) führen unmittelbar zu folgenden Sätzen:

Lässt man den Zustand des Gases fortschreiten längs einer beliebig gegebenen Curve AB, so hat die dabei dem Gase zuzuführende Arbeit jederzeit den Werth:

$$S_{AB} = -\int_A^B p\,dv, \tag{29. α}$$

die Integration hinerstreckt über die gegebene Curve.

Bezeichnet Ω den Quadratinhalt eines über der v-Axe errichteten bis zur Curve AB emporreichenden Flächenstücks, so kann jene Arbeit auch so dargestellt werden:

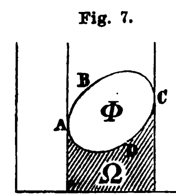
$$S_{AB} = \mp\,\Omega, \tag{29. β}$$

wo das oberere oder untere Vorzeichen zu nehmen

ist, jenachdem die Zustandsänderung von A nach B verbunden ist mit einer Zunahme oder Abnahme des Volumens.

Statt der Curve AB können wir, falls es uns beliebt, auch eine *geschlossene* Curve nehmen. Bringen wir nun den letzten Satz (29. β) auf eine solche geschlossene Curve $ABCDA$ in Anwendung (Fig. 7), so erhalten wir für die den Wegen ABC und CDA entsprechenden Arbeiten folgende Werthe:

Fig. 7.



$$S_{ABC} = -(\Omega + \Phi),$$
$$S_{CDA} = +\Omega;$$

hieraus aber folgt durch Addition:

$$S_{ABC} + S_{CDA} = -\Phi,$$

oder kürzer ausgedrückt:

$$S_{ABCDA} = -\Phi\,.$$

Doch wird, wie man leicht bemerkt, das Endresultat das *entgegensetzte*, nämlich nicht $-\Phi$, sondern $+\Phi$ sein, sobald der Zustand des Gases längs der gegebenen Curve in der *entgegengesetzten* Richtung, nämlich in der Richtung $ADCBA$ fortschreiten soll.

Lässt man also den Zustand des Gases längs einer geschlossenen Curve $ABCDA$, deren Quadratinhalt Φ heissen mag, einmal herumlaufen, so wird die dabei dem Gase von Aussen zuzuführende Arbeit den Werth besitzen:

$$S_{ABCDA} = \mp\Phi, \tag{29. γ}$$

wo das obere oder untere Vorzeichen gilt, jenachdem die gegebene Umlaufsrichtung $ABCDA$ mit der Bewegung eines Uhrzeigers in Einklang oder Gegensatz steht.

§ 13.

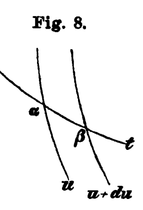
Die dem Gase von Aussen zuzuführende Wärme.

Es soll diejenige Wärmemenge berechnet werden, welche dem Gase von Aussen zuzuführen ist, während sein Zustand fortschreitet längs einer gegebenen Curve. Auch bei dieser Aufgabe sind verschiedene Fälle zu betrachten.

Fortgang längs einer Temperaturcurve. — Eine Temperaturcurve, deren Parameter t, und eine calorische Curve, deren Parameter u ist, mögen, um solches anzudeuten, kurzweg mit (t) und (u) bezeichnet werden. Will man den Zustand des Gases längs einer *Temperaturcurve* (t) fortschreiten lassen, so bedarf es, wie wir bereits erkannt haben (pag. 31) einer gewissen Zuführung resp. Entziehung von Wärme.

Es sei $\alpha\beta$ (Fig. 8) ein unendlich kleines Element der gegebenen Temperaturcurve (t); und zwar seien α und β diejenigen Punkte, in denen die Curve geschnitten wird von zwei aufeinander folgenden calorischen Curven (u) und $(u + du)$; ferner sei $Q_{\alpha\beta}$ die unendlich kleine (positive oder negative) Wärmemenge, welche dem Gase von Aussen zuzuführen ist, wenn sein Zustand längs der gegebenen Temperaturcurve (t) von α nach β fortschreiten soll.

Fig. 8.



Durch Angabe der Grössen $t, u, u + du$ oder (was dasselbe) durch Angabe der Grössen t, u, du ist das Curvenelement $\alpha\beta$ und folglich auch die ihm entsprechende Wärmemenge $Q_{\alpha\beta}$ vollkommen bestimmt; und es muss also $Q_{\alpha\beta}$ eine Function von t, u, du sein:

$$(30.)\qquad Q_{\alpha\beta} = F(t, u, du)\,.$$

Hieraus folgt durch Entwicklung nach Potenzen des dritten Argumentes:

$$(31.)\qquad Q_{\alpha\beta} = e(t, u) + (du)\cdot f(t, u) + (du)^2\cdot g(t, u) + \cdots\cdot,$$

wo $e(t, u), f(t, u), g(t, u), \cdots$ unbekannnte Functionen der beigefügten Argumente bezeichnen. Für den speciellen Fall, dass β mit α zusammenfällt, wird $du = 0$, die Gestalt der Formel (31.) also folgende:

$$(32.)\qquad Q_{\alpha\alpha} = e(t, u)\,.$$

Durch Subtraction von (31.), (32.) folgt:

$$(33.)\qquad Q_{\alpha\beta} - Q_{\alpha\alpha} = (du)\cdot f(t, u) + (du)^2\cdot g(t, u) + \cdots\cdot,$$

oder bei Fortlassung der höheren Potenzen von du:

$$(34.)\qquad Q_{\alpha\beta} - Q_{\alpha\alpha} = (du) f(t, u)\,.$$

Nun repräsentirt offenbar $Q_{\alpha\alpha}$ diejenige Wärme, welche dem Gase zuzuführen ist, damit sein Zustand von α nach α

geht, oder (einfacher ausgedrückt) diejenige Wärme, welche dem Gase zuzuführen ist, wenn sein Zustand α *ungeändert derselbe* bleiben soll. Hieraus folgt: $Q_{\alpha\alpha} = 0$. Somit geht die Formel (34.) über in:

$$Q_{\alpha\beta} = (du) f(t, u) . \tag{35.}$$

Setzt man also zur Abkürzung $\bar{d}Q$ statt $Q_{\alpha\beta}$, so ergiebt sich folgender Satz:

Lässt man bei constantem t den Parameter u um du anwachsen, so wird die bei einer solchen Zustandsänderung dem Gase zuzuführende Wärme $\bar{d}Q$ den Werth besitzen:

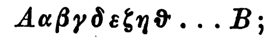
$$\bar{d}Q = f(t, u)\, du , \tag{36.}$$

wo $f(t, u)$ eine noch unbekannte Function der beigefügten Argumente vorstellt.

Fortgang längs einer calorischen Curve. — Eine solche Curve ist als diejenige definirt worden (pag. 33), auf welcher der Zustand des Gases fortschreitet, sobald dasselbe (durch eine adiathermane Hülle) gegen Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe geschützt ist. Beim Fortgang längs einer calorischen Curve wird also dem Gase weder Wärme zugeführt noch auch Wärme entzogen. Mit andern Worten:

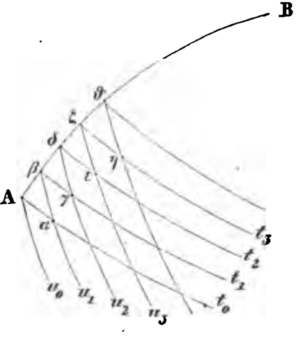
(37.) *Lässt man bei constantem u die Temperatur t um dt wachsen, so wird die bei einer solchen Zustandsänderung dem Gase zuzuführende Wärme stets $= 0$ sein.*

Fortgang längs einer beliebigen Curve. — Eine beliebig gegebene Curve AB (Fig. 9) kann ersetzt werden durch eine in unendlich kleinen Stufen von A nach B laufende Zickzacklinie:



$$A\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta \ldots B ;$$

Fig. 9.



und zwar mag diese Zickzacklinie so construirt sein, dass die Elemente $A\alpha$, $\beta\gamma$, $\delta\varepsilon$, ... aufeinanderfolgenden Temperaturcurven (t_0), (t_1), (t_2), ..., andrerseits die Elemente $\alpha\beta$, $\gamma\delta$, $\varepsilon\zeta$, ... aufeinanderfolgenden calorischen Curven (u_1), (u_2), (u_3), ... angehören. Sind $Q_{A\alpha}$, $Q_{\alpha\beta}$, $Q_{\beta\gamma}$, ... diejenigen Wärmemengen, welche dem

Gase zuzuführen sind, wenn sein Zustand successive von A nach α, von α nach β, von β nach γ, u. s. w. fortschreiten soll, so ergiebt sich durch alternirende Anwendung der Sätze (36.), (37.) sofort:

$$(38.)\qquad \begin{aligned} Q_{A\alpha} &= f(t_0, u_0)du_0, & Q_{\alpha\beta} &= 0, \\ Q_{\beta\gamma} &= f(t_1, u_1)du_1, & Q_{\gamma\delta} &= 0, \\ Q_{\delta\epsilon} &= f(t_2, u_2)du_2, & Q_{\epsilon\zeta} &= 0, \\ &\text{etc.} & &\text{etc.}; \end{aligned}$$

wo $du_0, du_1, du_2, \cdots$ zur Abkürzung stehen für $u_1 - u_0$, $u_2 - u_1$, $u_3 - u_2$, $\cdots$

Hieraus folgt durch Addition, dass die im Ganzen erforderliche Wärmemenge Q_{AB} den Werth besitzt:

$$(39.)\qquad Q_{AB} = f(t_0, u_0)du_0 + f(t_1, u_1)du_1 + f(t_2, u_2)du_2 + \cdots,$$

d. i. den Werth:

$$(40.)\qquad Q_{AB} = \int_A^B f(t, u)du;$$

somit folgt der Satz:

Lässt man den Zustand des Gases längs einer beliebig gegebenen Curve AB fortschreiten, so wird die dabei dem Gase zuzuführende Wärme den Werth besitzen:

$$(41.)\qquad Q_{AB} = \int_A^B f(t, u)du,$$

die Integration hinerstreckt längs der gegebenen Curve. Hier bezeichnet $f(t, u)$ eine noch unbekannte Function der beigefügten Argumente.

Bemerkung. Die Wärme, welche dem Gase zuzuführen ist, wenn dasselbe aus einem gegebenen Zustand A in einen andern gegebenen Zustand B übergehen soll, ist wesentlich abhängig von dem *Wege*, auf welchem der Uebergang bewerkstelligt wird; denn das Integral (41.) ist längs dieses Weges hinzuerstrecken, und wird also, falls man den Weg ändert, jedesmal einen andern Werth annehmen. Wollte man also fragen:

Welche Wärmemenge einem Gase zuzuführen sei, um dasselbe aus einem gegebenen Zustand A in einen andern gegebenen Zustand B zu versetzen;

so würde diese Frage absurd sein, nämlich unbeantwortbar

sein, falls nicht gleichzeitig auch der *Weg* gegeben ist, auf welchem jene Zustandsänderung erfolgen soll*). Absurd würde es daher auch sein, von derjenigen Wärmemenge zu sprechen, welche in irgend einem Augenblick *im Gase* enthalten ist; *und man darf also die Wärme nicht als eine Materie (etwa als eine Art Fluidum) auffassen.*

§ 14.

Die zugehörigen Elementarformeln.

Bringt man die Formel (29. α):

$$(42. x) \qquad S_{AB} = -\int_A^B p\,dv,$$

und die Formel (41.):

$$(42. y) \qquad Q_{AB} = +\int_A^B f(t, u)\,du$$

auf den speciellen Fall in Anwendung, dass die gegebene Curve AB repräsentirt ist durch ein *unendlich kleines* Linienelement, so reduciren sich die Integrale auf die diesem Linienelement entsprechenden Glieder. Soll also das Gas aus dem Zustande (v, p) in irgend einen benachbarten Zustand $(v + dv, p + dp)$ übergehen, so hat die ihm zuzuführende Arbeit $\bar{d}S$ den Werth:

$$\bar{d}S = -p\,dv;$$

und soll andrerseits das Gas aus dem Zustande (t, u) in den benachbarten Zustand $(t + dt, u + du)$ übergehen, so besitzt die ihm zuzuführende Wärme $\bar{d}Q$ den Werth:

$$\bar{d}Q = +f(t, u)\,du \cdot$$

Wir können beide Sätze zusammenziehen, indem wir uns so ausdrücken:

Soll das Gas aus einem gegebenen Anfangsustande (v, p, t, u) in irgend einen benachbarten Zustand $(v + dv, p + dp, t + dt, u + du)$ übergehen, so

*) Aehnliches würde übrigens auch, mit Rücksicht auf die Formel (29. α), zu bemerken sein hinsichtlich der zuzuführenden *Arbeit*.

werden die ihm zuzuführenden Quantitäten von Arbeit und Wärme ∂S und ∂Q die Werthe haben:

$$\partial S = -p\,dv, \tag{42. ξ}$$

$$\partial Q = +f(t, u)\,du, \tag{43. η}$$

wo $f(t, u)$ eine vorläufig noch unbekannte Function ist.

§ 15.

Nothwendige Beschränkungen.

Wenn wir im Vorhergehenden (pag. 28, 29) behaupteten, der Zustand eines gegebenen Gasquantums M sei durch Angabe *zweier* Argumente z. B. durch Angabe von v und p (Volumen und Spannung) völlig bestimmt, — so gilt das offenbar nur vom *Gleichgewichts*zustande. Denn zur Bestimmung des *Bewegungs*zustandes bedarf es einer viel grösseren Anzahl von Angaben.

Demgemäss sind auch nur die *Gleichgewichts*zustände durch Puncte in der vp-Ebene darstellbar, während die *Bewegungs*zustände gewissermassen *ausserhalb* dieser Ebene liegen. Ist etwa n die Anzahl derjenigen Argumente, von denen der Bewegungszustand abhängt, und bezeichnet man unter jenen n Argumenten die beiden ersten mit v und p (wo v das Volumen, und p den *Mittelwerth* der im Gase vorhandenen Spannungen vorstellen mag), so würde zur geometrischen Darstellung eines solchen Zustandes ein Punct mit n Coordinaten, also ein Raum $\mathfrak{R}^{(n)}$ von n Dimensionsen erforderlich sein. Dieser Raum $\mathfrak{R}^{(n)}$ würde alsdann *sämmtliche* Zustände des Gases enthalten, während in dem durch die vp Ebene dargestellten Durchschnitt des Raumes $\mathfrak{R}^{(n)}$ nur die *Gleichgewichts*zustände anzutreffen sind.

Blicken wir nun zurück auf die Ableitung der Formeln (42. x, y) oder (42. ξ, η). — Bei Ableitung von (42. x) wurde vorausgesetzt, dass stets die Relation stattfinde: $p = \frac{P}{q}$, wo p die Spannung des Gases und P die ihm aufgebürdete Belastung bezeichnen (vgl. pag. 34). Offenbar ist diese Voraussetzung nur zulässig für den Fall des *Gleichgewichtes*. — Andrerseits war bei Ableitung von (42. y) die Annahme er-

forderlich, dass alle vom Gase durchlaufenen Zustände darstellbar seien in der vp Ebene (vgl. pag. 39), mithin *Gleichgewichts*zustände seien.

(43.) *Die Formeln* (42. x, y, ξ, η) *sind also nur dann anwendbar, wenn wir die Zustandsänderungen des Gases unendlich langsam erfolgen lassen, und in dieser Weise dafür sorgen, dass jeder einzelne Zustand ein Gleichgewichtszustand oder wenigstens von einem solchen nur unendlich wenig verschieden ist.*

Mit andern Worten: Sie sind nur für solche Zustandsreihen gültig, die ihrem ganzen Verlaufe nach in der vp Ebene liegen.

Um derartige Zustandsreihen hervorzubringen, müssen die Intensitäten der *äussern* Druckkräfte und die Temperaturen der *äusseren* Wärmequellen in solcher Weise gewählt und regulirt werden, dass sie von dem *innern* Druck, respective von der *innern* Temperatur des Gases in jedem Augenblick nur *unendlich wenig* abweichen.

§ 16.

Die Energie des Gases. Das Regnault-Joule'sche Experiment.

Das *Princip der Energie* (pag. 19):

$$(44.\ a)\qquad \begin{aligned} \bar{d}E &= \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q, \\ E^{(1)} - E^{(0)} &= S + \mathfrak{A}Q \end{aligned}$$

gilt für *jedes* materielle System, also z. B. auch für dasjenige, welches durch ein gegebenes Gas dargestellt ist. Es wird daher eine gewisse nur vom augenblicklichen Zustande des Gases abhängende Function E existiren, welche die Eigenschaft hat, innerhalb eines jeden Zeitraumes $t^{(0)} \ldots\ldots t^{(1)}$ um ebensoviel anzuwachsen, als die dem Gase während dieses Zeitraumes von Aussen zugeführte Arbeit und Wärme beträgt; und diese (vorläufig noch unbekannte) Function E wird die *Energie* oder (genauer ausgedrückt) die *innere Energie* des Gases zu nennen sein.

Sind $A\alpha\beta\gamma\cdots B$ diejenigen Zustände, welche das Gas während des betrachteten Zeitraumes $t^{(0)} \ldots\ldots t^{(1)}$ durchläuft, so können wir jene Formel (44. a) auch so schreiben:

(44. b) $$E_B - E_A = S_{AB} + \mathfrak{A} Q_{AB},$$

wo alsdann E_A und E_B die Werthe der Energie E in den Zuständen A und B vorstellen, während S_{AB} und Q_{AB} diejenigen Quantitäten von Arbeit und Wärme bezeichnen, welche dem Gase während der aufeinanderfolgenden Zustände $A \alpha \beta \gamma \cdots B$ von Aussen zugeführt sind. Auch ist zu bemerken,

(44. c) *dass dieses Princip der Energie allgemein gültig ist, also in Kraft bleibt, einerlei ob die durchlaufenen Zustände $A \alpha \beta \gamma \cdots B$ lauter Gleichgewichtszustände oder etwa irgend welche tumultuarischen Bewegungszustände sind*)*.

Um nun die noch unbekannte Function E für den Fall eines Gases näher zu bestimmen, bedienen wir uns eines von *Joule* und *Regnault* erhaltenen experimentellen Ergebnisses.

Das Joule-Regnault'sche Experiment. — Der zwischen zwei Gefässen $\varkappa$ und λ vorhandene Canal (Fig. 10) sei durch einen Hahn ε geschlossen; ferner befinde sich in $\varkappa$ ein Gasquantum M in stark comprimirtem Zustande**), während λ luftleer ist. Oeffnet man nun den Hahn ε, so stürzt das Gas mit grosser Vehemenz in den benachbarten Raum λ, bis nach kurzer Zeit eine gleichmässige Vertheilung des Gases durch den ganzen Raum $\varkappa + \lambda$ erfolgt ist.

Fig. 10.

Man sollte erwarten, dass in Folge des gewaltsamen Ausströmens eine Erhitzung, ein Steigen der Temperatur eintreten müsse. Dem aber widerspricht die Erfahrung. Denkt man sich nämlich den ganzen Apparat in ein Calorimeter eingesenkt, so wird, wie *Joule* und *Regnault* beobachtet

*) Von irgend welchen Beschränkungen, wie sie im vorhergehenden §., bei den dort besprochenen Sätzen besonders zu betonen waren, kann beim Princip der Energie nicht die Rede sein. Denn dieses Princip (pag. 19) ist als ein *universelles* zu betrachten, gültig für *jedes beliebige* materielle System und für *jede beliebige* Zustandsänderung.

**) Bei den Experimenten *Joule's* war das Gas in $\varkappa$ bis zu einer Spannung von etwa 22 Atm. comprimirt (Verdet I, pag. 85).

haben, die Temperatur dieses Calorimeters im Endzustande genau dieselbe sein wie im Anfangszustande. Hieraus folgt zweierlei, nämlich

(45. I) *erstens*, dass auch die Temperatur des *Gases* zu Anfang und zu Ende dieselbe ist; und

(45. II) *zweitens*, dass die dem Gase während des betrachteten Processes von Aussen zugeführte Wärme = 0 ist. Denn hätte diese zugeführte Wärme irgend welchen positiven oder negativen Werth, so müsste im einen Fall eine Temperaturerniedrigung, im andern Fall eine Temperaturerhöhung des Calorimeters eingetreten sein.

Die Angriffspuncte der auf das gegebene Gasquantum M während des betrachteten Processes einwirkenden *äusseren* Kräfte befinden sich in den Wandungen der Gefässe $\varkappa$, λ und des sie verbindenden Canales, und erleiden also (weil alle diese Wandungen als *starr* vorausgesetzt werden) keinerlei Verschiebung. Hieraus folgt, dass die von jenen *äusseren* Kräften auf das Gass ausgeübte Arbeit = 0 ist, oder mit andern Worten,

(45. III) dass die während des Processes dem Gase von Aussen zugeführte Arbeit = 0 ist.

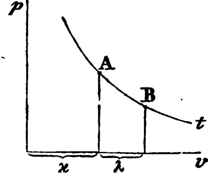
Anwendung des Princips der Energie. — Der Anfangszustand A (entsprechend dem Volumen $\varkappa$) und der Endzustand B (entsprechend dem Volumen $\varkappa + \lambda$) sind *Gleichgewichts*zustände, mithin darstellbar in der vp Ebene; die Zwischenzustände hingegen sind tumultuarische *Bewegungs*zustände, folglich in der vp Ebene *nicht* darstellbar (vgl. den vorhergehenden §.). Trotzdem ist das Princip der Energie (44. a, b, c) ohne Weiteres anwendbar; und wir erhalten also:

$$E_B - E_A = S_{AB} + \mathfrak{A} Q_{AB}, \qquad (46.)$$

oder weil nach (45. II, III) $Q_{AB} = 0$ und $S_{AB} = 0$ ist:

$$E_B - E_A = 0\,. \qquad (47.)$$

Fig. 11.



Die Zustände A und B sind (wie schon bemerkt) *Gleichgewichts*zustände, mithin darstellbar in der vp-Ebene, und liegen, weil das Gas in beiden Zuständen *gleiche* Temperatur hat (45. I), auf *derselben* Temperaturcurve. Um ihre Lagen auf dieser Curve (t) näher zu bestimmen, bemerken wir,

dass das Gas im Zustande A das Volumen $v = \varkappa$, andrerseits im Zustande B das Volumen $v = \varkappa + \lambda$ besitzt*). Hieraus folgt, dass die Abscissen der Puncte A, B die Werthe $\varkappa$, $\varkappa + \lambda$ besitzen, die ebenso *willkührlich* sind, wie die Dimensionen des benutzten Apparates (Fig. 10). Die Puncte A und B sind mithin zwei auf *derselben* Temperaturcurve (t) gelegene Puncte von sonst *willkührlicher* Lage. Die Formel (47.) sagt aber aus, dass die Energie des Gases in zwei solchen Puncten *dieselbe* ist, und führt also zu folgendem Satz:

(48.) *Die Energie E eines gegebenen Gasquantums M hat in sämmtlichen Puncten einer gegebenen Temperaturcurve denselben Werth.*

Mit andern Worten: Die Energie E eines gegebenen Gasquantums M ist nur eine Function seiner augenblicklichen Temperatur.

Bei der letztern Ausdrucksweise ist indessen im Gedächtniss zu behalten, dass der Satz nur für solche Zustände erwiesen ist, welche (wie A, B) in der vp Ebene darstellbar sind, also nur für *Gleichgewichts*zustände.

Nachträgliche Bemerkung. — Der bei dem *Joule-Regnault*'schen Experiment stattfindende Process, gerechnet vom ursprünglichen Gleichgewichtszustande A bis zum Eintritt des neuen Gleichgewichtszustandes B, zerfällt in zwei Epochen. Während der *ersten* Epoche entsteht (in dem Augenblick, wo der Hahn ε geöffnet wird) im Gefässe $\varkappa$ eine Temperatur*erniedrigung*, im Folge der Expansion des Gases, und gleichzeitig im Gefässe λ eine Temperatur*erhöhung*, durch den Anprall des hineinstürzenden Gases. Während der *zweiten* Epoche findet zwischen diesen entgegengesetzten Temperaturänderungen eine Ausgleichung statt vermittelst des den Apparat umgebenden Calorimeters. — Dass die Dinge sich wirklich so verhalten, hat Joule**) nachgewiesen, indem er *zwei* Calorimeter anwandte, eines für $\varkappa$, das andere für λ.

---

*) $\varkappa$ und λ repräsentiren nämlich die Volumina der beiden Gefässe (Fig. 10), wobei jedes Gefäss zu rechnen ist bis zum Hahne ε.

**) Verdet I, pg. 86.

§ 17.

Die Wärmecapacität. Ein experimenteller Satz von Regnault.

Definitionen. — Unter der *Wärmecapacität* C einer *beliebigen* (homogenen oder nichthomogenen) Substanz versteht man eine ihr zugeführte unendlich kleine Wärmemenge ∂Q, dividirt durch die hervorgebrachte Temperaturerhöhung dt. Also:

(49. a) $$C = \frac{\partial Q}{dt}.$$

Man kann daher mit Anwendung der in solchen Fällen üblichen Abkürzung auch sagen, dass unter der Wärmecapacität diejenige Wärmemenge zu verstehen sei, welche der Substanz zugeführt werden muss, falls ihre Temperatur um 1 erhöht werden soll*).

Ist insbesondere die Substanz *homogen*, so versteht man unter ihrer *specifischen Wärme* die Wärmecapacität bezogen auf die Gewichtseinheit. Ist also C die Wärmecapacität und M das Gewicht der Substanz, so ist ihre**)

(49. b) $$\text{specifische Wärme} = \frac{C}{M}.$$

Uebrigens repräsentiren die Ausdrücke *Wärmecapacität* und *specifische Wärme* an und für sich noch ziemlich unbestimmte Begriffe. Denn die Temperaturerhöhung dt, welche in einer Substanz durch Zuführung einer gegebenen Wärmemenge ∂Q erzeugt wird, ist verschieden, je nach den näheren Umständen, z. B. eine andere, wenn das Volumen, eine andere, wenn die Spannung der Substanz constant bleiben soll. Demgemäss spricht man von der *Wärmecapacität bei constantem Volumen* und von der *Wärmecapacität bei constanter Spannung*, indem man erstere mit C_v, letztere mit C_p bezeichnet. Und derartige Unterscheidungen übertragen sich dann von selber auch auf den Begriff der *specifischen Wärme*.

---

*) Dieser Gebrauch des Wortes *Wärmecapacität* findet sich in genau derselben Weise bei *Kirchhoff* (Pogg. Ann. 103, pg. 198). In der That spricht *Kirchhoff* daselbst von der Wärmecapacität einer gegebenen *nichthomogenen* Substanz, welche theils aus festem Salz, theils aus einer gesättigten Lösung dieses Salzes besteht.

**) Im Folgenden soll die *specifische Wärme* mit dem entsprechenden deutschen Buchstaben bezeichnet, also $\frac{C}{M} = \mathfrak{C}$ gesetzt werden.

Analytischer Ausdruck der Wärmecapacitäten. — Lässt man (Fig. 12) den Zustand eines gegebenen Gasquantums M fortschreiten von einem Punct A (v, p) zu einem benachbarten Punct $B(v + dv, p + dp)$, so ist nach dem Princip der Energie (pag. 19):

$$dE = \eth S + \mathfrak{A}\eth Q,$$

oder was dasselbe ist:

$$\eth Q = \frac{dE - \eth S}{\mathfrak{A}},$$

oder mit Rücksicht auf (42. $\mathfrak{x}$):

$$\eth Q = \frac{dE + pdv}{\mathfrak{A}}.$$

Substituirt man diesen Werth in (49. a), so folgt:

$$C = \frac{\eth Q}{dt} = \frac{dE + pdv}{\mathfrak{A}dt}, \tag{50.}$$

wo dt die hervorgebrachte Temperaturerhöhung bezeichnet; so dass also unter t und $t + dt$ diejenigen Temperaturen zu verstehen sind, welche das gegebene Gas in den Zuständen A und B besitzt.

Nach (48.) ist E nur abhängig von t, also:

$$E = E(t), \text{ mithin: } dE = E'(t)dt,$$

folglich:

$$C = \frac{\eth Q}{dt} = \frac{E'(t)dt + pdv}{\mathfrak{A}dt}. \tag{51.}$$

Endlich ist nach dem *Mariotte*'schen Gesetz (pag. 27):

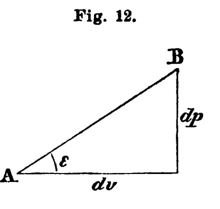
$$vp = MR(a + t), \text{ mithin: } dt = \frac{pdv + vdp}{MR};$$

substituirt man diesen Werth von dt in (51.), so folgt:

$$C = \frac{\eth Q}{dt} = \frac{[E'(t) + MR]pdv + E'(t) \cdot vdp}{\mathfrak{A}pdv + \mathfrak{A}vdp}. \tag{52.}$$

Diese Formel repräsentirt die dem gegebenen Linienelement AB entsprechende Wärmecapacität; d. h. sie repräsentirt diejenige Wärme $\eth Q$, welche dem Gase beim Uebergange von A nach B zuzuführen ist, dieselbe dividirt durch die hervorgebrachte Temperaturerhöhung dt.

Fig. 12.



Will man insbesondere die Wärmecapacität *bei constanter Spannung* haben, so hat man $dp = 0$ zu setzen, also für A

und B zwei Puncte derselben Horizontalen zu nehmen. Alsdann ergiebt sich aus (52.):

$$C_p = \frac{E'(t) + MR}{\mathfrak{A}}. \tag{53. α}$$

Will man andrerseits die Wärmecapacität *für constantes Volumen* haben, so hat man $dv = 0$ zu setzen, mithin für A und B zwei Punkte derselben Vertikalen zu nehmen. Hierdurch folgt:

$$C_v = \frac{E'(t)}{\mathfrak{A}}. \tag{53. β}$$

Endlich folgt aus (53. α, β) durch Subtraction:

$$C_p - C_v = \frac{MR}{\mathfrak{A}}. \tag{53. γ}$$

Beiläufig sei bemerkt, dass man die allgemeine Formel (52.) auch so schreiben kann: $C = \frac{[E'(t) + MR]\,p + E'(t)\,v\,\mathrm{tg}\,\varepsilon}{\mathfrak{A}p + \mathfrak{A}v\,\mathrm{tg}\,\varepsilon}$, wo $\mathrm{tg}\,\varepsilon = \frac{dp}{dv}$ ist, mithin ε den Neigungswinkel des Linienelements AB gegen die Horizontale bezeichnet (Fig. 12). Hieraus erkennt man deutlich, dass die Wärmecapacität C für einen gegebenen Zustand A *unendlich viele* Werthe hat, je nach der Richtung ε, in welcher der Zustand fortschreiten soll. Unter diesen unendlich vielen Werthen repräsentiren C_p und C_v diejenigen *speciellen*, welche den Richtungen $\varepsilon = 0^0$ und $\varepsilon = 90^0$ entsprechen.

Aus der hier entwickelten Theorie, nämlich aus den Formeln (53. α, β, γ) ersieht man, dass die Wärmecapacitäten C_p und C_v *nur von der Temperatur* abhängen können, und dass ihre Differenz $C_p - C_v$ eine *Constante* ist.

Die experimentellen Untersuchungen von Regnault haben nun aber gezeigt, dass die Wärmecapacität eines Gases bei constantem Volumen von der Temperatur *un*abhängig sei. Bringen wir dieses experimentelle Ergebniss auf die Gleichungen (53. α, β, γ) in Anwendung, so erkennen wir sofort, dass $E'(t)$ eine *Constante* ist, und gelangen sodann zu folgenden Formeln:

$$\begin{aligned} C_p &= \text{Const.}, \\ C_v &= \text{Const.}, \\ E'(t) &= \mathfrak{A}C_v, \\ E(t) &= \mathfrak{A}C_v t + \text{Const.} \end{aligned} \tag{54. u}$$

Wir erhalten somit den Satz,

(54. v) *dass die Energie eines Gases eine lineare Function der Temperatur ist, und dass seine Wärmecapacitäten C_p und C_v Constanten sind.*

Dabei sei bemerkt, dass der Quotient dieser beiden Constanten

$$k = \frac{C_p}{C_v}$$

für alle Gase gleich gross zu sein scheint)*, nämlich $= 1{,}41\ldots$

Die Formel (53. γ) kann, weil nach dem *Mariotte*'schen Gesetz (pag. 27) $MR = \frac{vp}{a+t}$ ist, auch so geschrieben werden:

$$C_p - C_v = \frac{vp}{\mathfrak{A}(a+t)},$$

oder auch so:

$$\frac{C_p}{v} - \frac{C_v}{v} = \frac{p}{\mathfrak{A}(a+t)}; \tag{55.}$$

und hieraus folgt, dass die Differenz $\frac{C_p}{v} - \frac{C_v}{v}$ für sämmtliche Gase denselben Werth hat, vorausgesetzt, dass man alle Gase bei gleicher Spannung und gleicher Temperatur betrachtet**).

§ 18.

Der Parameter der calorischen Curven.

Das Princip der Energie (pag. 19)

$$dE = \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q \tag{56.}$$

gewinnt durch die Formeln (pag. 50 und 43):

---

*) Es mögen diejenigen Werthe angegeben werden, welche *Regnault* für die sogenannten *specifischen Wärmen* $\mathfrak{C}_p$ und $\mathfrak{C}_v$ bei einigen Gasarten gefunden hat (Clausius I, pag. 296 und Zeuner pag. 117); auch mag beigefügt werden der jedesmalige Werth von k:

Namen des Gases	$\mathfrak{C}_p = \frac{C_p}{M}$	$\mathfrak{C}_v = \frac{C_v}{M}$	$k = \frac{C_p}{C_v}$
Atmosphärische Luft	0,2375	0,1684	1,4098
Sauerstoff	0,2175	0,1551	1,4026
Stickstoff	0,2438	0,1727	1,4114
Wasserstoff	3,4090	2,411	1,4132

**) Vgl. Clausius I, pag. 45.

$$E = \mathfrak{A} C_v t + \text{Const.},$$

(57.) $$\bar{d} S = -p dv,$$

$$\bar{d} Q = f(t, u) du$$

folgendes Aussehen:

(58.) $$\mathfrak{A} C_v dt = -p dv + \mathfrak{A} f(t, u) du \cdot$$

Substituirt man hier für p den aus dem *Mariotte*'schen Gesetz $vp = MR(a + t)$ entspringenden Werth: $p = \frac{MR(a+t)}{v}$, so folgt:

(59.) $$\mathfrak{A} C_v dt = -MR(a + t) \cdot d \log v + \mathfrak{A} f(t, u) du,$$

oder anders geordnet:

(60.) $$d \log v = \frac{\mathfrak{A} f(t, u)}{MR(a + t)} du - \frac{\mathfrak{A} C_v}{MR(a + t)} dt \cdot$$

Diese Gleichung ist von der Form $d \log v = \varphi du + \psi dt$, wo φ, ψ Functionen von u, t sind. Folglich muss sein: $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial \psi}{\partial u}$, d. i.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{f(t, u)}{a + t}\right) = \frac{\partial}{\partial u}\left(-\frac{C_v}{a + t}\right),$$

also, weil C_v [nach (54. v)] eine *Constante* ist:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{f(t, u)}{a + t}\right) = 0;$$

hieraus folgt weiter:

$$\frac{f(t, u)}{a + t} = \Phi(u),$$

oder, falls man $\int \Phi(u) du = \Psi(u)$ setzt:

(61.) $$\frac{f(t, u)}{a + t} = \frac{d\Psi(u)}{du},$$

wo $\Phi(u)$ und $\Psi(u)$ unbekannte Functionen von u sind.

Um $\Psi(u)$ zu ermitteln, substituiren wir den Werth (61.) zurück in die Formel (60.). Die so entstehende Gleichung

$$d \log v = \frac{\mathfrak{A}}{MR}[d\Psi(u) - C_v d \log(a + t)]$$

liefert durch Integration:

$$\frac{MR}{\mathfrak{A}} \log v = \Psi(u) - C_v \log(a + t) - \Gamma,$$

wo Γ eine Integrationsconstante vorstellt. Hieraus folgt mit Rücksicht auf (53. γ):

$$(C_p - C_v) \log v = \Psi(u) - C_v \log(a + t) - \Gamma,$$

oder was dasselbe ist:

$$\Psi(u) = (C_p - C_v) \log v + C_v \log (a + t) + \Gamma,$$

oder falls man, wie in (54. v), den Quotienten der beiden Wärmecapacitäten mit k benennt, also $C_p = k\, C_v$ setzt:

$$\Psi(u) = C_v(k - 1) \log v + C_v \log (a + t) + \Gamma,$$
$$= C_v \log [v^{k-1}(a + t)] + \Gamma,$$

oder, wenn man dem *Mariotte*'schen Gesetz entsprechend, für $a + t$ den Werth substituirt: $a + t = \frac{vp}{RM}$:

(62.) $$\Psi(u) = C_v \log (v^k p) + \mathsf{K},$$

wo die Constante K verschieden ist von Γ.

Nun ist u der Parameter der calorischen Curven. An Stelle von u selber kann aber [wie schon bemerkt wurde (pag. 33)] eine beliebige Potenz oder überhaupt eine beliebige Function von u als Parameter eingeführt werden. Wählen wir hiezu die Function $\Psi(u)$, und bezeichnen wir den durch diese Function ausgedrückten neuen Parameter mit U:

(63.) $$\Psi(u) = U,$$

so nimmt die Formel (62.) die einfachere Gestalt an:

(64.) $$U = C_v \log (v^k p) + \text{Const.}$$

Gleichzeitig folgt aus (57.), (61.), (63.):

(65.) $$\bar{d} Q = f(t, u)\, du = (a + t)\, d\Psi(u) = (a + t)\, dU.$$

Durch (64.) bestimmt sich der Parameter U der calorischen Curven, und durch (65.) diejenige Wärmemenge $\bar{d} Q$, welche dem Gase von Aussen her zuzuführen ist, falls sein Zustand irgend eine unendlich kleine Aenderung erfahren soll.

Drittes Capitel.

Anwendung der entwickelten Theorie auf sogenannte Kreisprocesse.

§ 19.

Zusammenstellung der für Gase erhaltenen Formeln.

Stellen wir die Resultate unserer Untersuchungen zusammen, so haben wir zunächst für das Princip der Energie die Formeln:

(1.) $dE = \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q, \qquad E_B - E_A = S_{AB} + \mathfrak{A}Q_{AB}$, (vgl. pg. 45)

und sodann für die hier auftretenden Grössen folgende Ausdrücke:

(2.) $E = \mathfrak{A}C_v t + \text{Const.}$, (vgl. pg. 50)

(3.) $\bar{d}S = -p dv, \qquad S_{AB} = -\int_A^B p dv = \mp \Omega$, (pg. 37)

$S_{ABCDA} = \mp \Phi$, (pg. 38)

(4.) $\bar{d}Q = (a + t) dU, \qquad Q_{AB} = \int_A^B (a + t) dU$; (pg. 53)

dabei repräsentiren t und U die Parameter der Temperatur- und calorischen Curven; und zwar ist:

(5.) $t = \frac{vp}{MR} - a$, (*Mariotte*'sches Gesetz, vgl. pg. 27)

(6.) $U = C_v \log (v^k p) + \text{Const}$; (vgl. pg. 53)

hier ist unter k folgende Constante zu verstehen:

(7.) $k = \frac{C_p}{C_v} = 1{,}41 \cdots$, (vgl. pg. 51)

wo C_p und C_v die constanten Wärmecapacitäten vorstellen.

Während die Formeln (1.) allgemein gelten, sind die übrigen Formeln (2.), (3.), etc. nur gültig für solche Zustände, welche entweder Gleichgewichtszustände, oder doch von Gleichgewichtszuständen nur unendlich wenig verschieden sind.

Setzt man in der Formel des *Mariotte*'schen Gesetzes (5.) den Parameter $t =$ Const., so erhält man die Gleichung einer *Temperatur*curve: $vp =$ Const., und hieraus durch Differentation: $vdp + pdv = 0$, d. i. $\frac{dp}{dv} = -\frac{v}{p}$. — In ähnlicher Weise erhält man die Gleichung einer *calorischen* Curve, und die einer solchen Curve entsprechende Differentialgleichung, wenn man in (6.) den Parameter $U =$ Const. setzt. —

Man gelangt daher zu folgenden Formeln:

(α.) *Temperaturcurve*: $vp =$ Const., $\frac{dp}{dv} = -\frac{p}{v}$,

(β.) *Calorische Curve*: $v^k p =$ Const., $\frac{dp}{dv} = -\frac{kp}{v}$.

Hieraus folgt sofort,

(γ.) dass sowohl die Temperatur- als auch die calorischen Curven *fallende Curven* sind, nämlich Ordinaten haben, die mit wachsender Abscisse abnehmen,

und ferner,

(δ.) dass von den beiden durch einen gegebenen Punct (v, p) gehenden Curven die Temperaturcurve die *sanftere*, die calorische Curve die *steilere* ist*); —

Ergebnisse, welche völlig in Einklang sind mit unsern früheren Untersuchungen und Zeichnungen (vgl. z. B. Fig. 4, pg. 32).

---

*) Construirt man nämlich die durch einen gegebenen Punct (v, p) gehende Temperaturcurve (t), so wie auch die durch denselben Punct gehende calorische Curve (U), und bezeichnet man mit τ und ω die *absoluten* Werthe derjenigen Winkel, unter welchen diese Curven (t) und (U) im Punct (v, p) gegen die v Axe geneigt sind, so ist nach den Formeln (α.), (β.):

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{p}{v},$$

$$\operatorname{tg} \omega = \frac{kp}{v};$$

aber $k > 1$, nach (7.). Also:

$$\operatorname{tg} \omega > \operatorname{tg} \tau.$$

Geht man vom Puncte (v, p) zu einem *beliebigen* Nachbarpunct $(v + dv, p + dp)$ über, so ergeben sich für die Zuwüchse der Parameter t und U aus (5.), (6.) die Werthe:

$$(\varepsilon.) \quad dt = \frac{d(vp)}{MR}, \qquad dU = C_v \frac{d(v^k p)}{v^k p}.$$

Geht man insbesondere fort in *vertikaler* Richtung, also von (v, p) zu $(v, p + dp)$, so erhält man die einfacheren Formeln:

$$(\zeta.) \quad dt = \frac{v\,dp}{MR}, \qquad dU = C_v \frac{dp}{p}.$$

Hieraus folgt, dass dt und dU positiv sind, sobald $dv = 0$ und $dp =$ pos.; wir gelangen daher zu folgendem Satz:

(η.) Die Parameter t und U *wachsen*, wenn man von einer *tiefer* gelegenen Temperatur- resp. calorischen Curve zu einer *höher* gelegenen übergeht; —

ein Satz, welcher theilweise schon früher ausgesprochen wurde (pg. 32).

§ 20.

Specielle Bemerkungen über die calorischen Curven.

Aenderung von Spannung, Temperatur und Dichtigkeit. Sind (v_0, p_0, t_0) und (v, p, t) zwei beliebige Zustände des gegebenen Gases, so ist nach dem *Mariotte'*schen Gesetz (5.):

$$(8.) \quad v_0 p_0 = MR(a + t_0), \quad vp = MR(a + t).$$

Liegen beide Zustände auf *derselben* calorischen Curve, so werden beide *dasselbe* U besitzen, und also, nach (6.), die Bedingung erfüllen:

$$(9.\ \alpha) \quad v_0^k p_0 = v^k p,$$

eine Bedingung, welche mit Rücksicht auf (8.) auch so darstellbar ist:

$$(9.\ \beta) \quad v_0^{k-1}(a + t_0) = v^{k-1}(a + t).$$

Diese Formeln (9. α, β) nehmen, falls man statt v_0, v die Dichtigkeiten

$$\delta_0 = \frac{M}{v_0}, \quad \delta = \frac{M}{v}$$

einführt, folgende Gestalt an:

(10. α) $$\frac{p_0}{\delta_0{}^k} = \frac{p}{\delta^k},$$

(10. β) $$\frac{a + t_0}{\delta_0{}^{k-1}} = \frac{a + t}{\delta^{k-1}},$$

und führen also, weil $a + t_0$ und $a + t$ die sogenannten *absoluten Temperaturen* sind, zu folgendem Satz:

(10. γ) *Lässt man den Zustand eines Gases fortschreiten längs einer calorischen Curve, so variirt seine Spannung proportional mit der k^{ten}, seine absolute Temperatur proportional mit der $(k-1)^{ten}$ Potenz seiner Dichtigkeit.*

Die zuzuführende Arbeit und Wärme. — Beim Fortgang längs einer calorischen Curve ist die zuzuführende Wärme $\bar{d}Q = 0$ (nach der Definition dieser Curven), und also nach den Formeln (1.), (2.):

(11.) $$\bar{d}S = dE = \mathfrak{A}C_v dt.$$

Findet also der Fortgang längs der calorischen Curve statt von irgend einer Stelle $A(v_0, p_0, t_0)$ bis zu irgend einer andern Stelle $B(v, p, t)$, so wird die hiebei zuzuführende Arbeit S_{AB} den Werth haben:

(12.) $$S_{AB} = \mathfrak{A}C_v(t - t_0);$$

wir erhalten somit folgenden Satz:

(13.) *Lässt man den Zustand des Gases längs einer calorischen Curve fortschreiten, so ist die zuzuführende Arbeit, abgesehen vom constanten Factor $\mathfrak{A}C_v$, gleich der Temperaturdifferenz des End- und Anfangs-Zustandes. — Andrerseits ist die dabei zuzuführende Wärme $= 0$.*

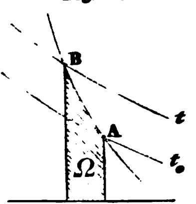
Uebrigens kann die zuzuführende Arbeit S_{AB} nach (3.) auch so ausgedrückt werden:

$$S_{AB} = -\int_A^B p\,dv = \mp \Omega,$$

wo Ω die unterhalb der Curvenstrecke AB gelegene Fläche vorstellt, und das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem die Zustandsänderung AB von einem Wachsen oder Ab-

nehmen des Volumens begleitet ist. Bringt man also die Formel in Anwendung auf den Fall des abnehmenden Volumens (Fig. 13), so wird

Fig. 13.



$$S_{AB} = + \Omega .$$

Substituirt man diesen Werth in (12.), so folgt:

(14.) $$\Omega = \mathfrak{A} C_v (t - t_0) ;$$

und hieraus ergiebt sich der geometrische Satz:

(15.) *Sind AB, $A'B'$, $A''B''$, etc. etc. die auf den einzelnen calorischen Curven von zwei gegebenen Temperaturcurven (t_0) und (t) interceptirten Segmente, und sind Ω, Ω', Ω'', etc. etc. die unter diesen Segmenten gelegenen Flächenstücke* (vgl. Fig. 13), *so ist stets:*

$$\Omega = \Omega' = \Omega'' = \text{etc. etc.}.$$

§ 21.

Specielle Bemerkungen über die Temperaturcurven.

Aenderung von Spannung und Dichtigkeit. — Sind (v_0, p_0) und (v, p) zwei auf *derselben* Temperaturcurve (t_0) gelegene Zustände, so ist nach dem *Mariotte*'schen Gesetz (5.):

Fig. 14.

(16.) $$v_0 p_0 = vp = MR(a + t_0) ,$$

oder, wenn man statt v_0, v die Dichtigkeiten

$$\delta_0 = \frac{M}{v_0}, \quad \delta = \frac{M}{v}$$

einführt:

(17.) $$\frac{p_0}{\delta_0} = \frac{p}{\delta} .$$

Lässt man also den Zustand des Gases längs einer Temperaturcurve fortschreiten, so variirt seine Spannung proportional mit seiner Dichtigkeit.

Die zuzuführende Arbeit und Wärme. — Sind A (v_0, p_0) und $B(v, p)$ zwei Puncte *derselben* Temperaturcurve (t_0), so ist nach (2.): $E_A = E_B$, und also nach (1.):

(18.) $$0 = S_{AB} + \mathfrak{A} Q_{AB} ;$$

in Worten ausgedrückt: *Beim Fortgange längs einer Temperaturcurve ist die Summe der zuzuführenden Arbeit und Wärme stets* $= 0$.

Aus (18.) folgt mit Rücksicht auf (3.):

$$Q_{AB} = -\frac{1}{\mathfrak{A}} S_{AB} = \frac{1}{\mathfrak{A}} \int_A^B p\,dv, \tag{19.}$$

oder weil nach (16.) $p = \frac{v_0 p_0}{v}$ ist:

$$Q_{AB} = \frac{v_0 p_0}{\mathfrak{A}} \int_A^B \frac{dv}{v}$$

d. i.

$$Q_{AB} = \frac{v_0 p_0}{\mathfrak{A}} \log\left(\frac{v}{v_0}\right) \tag{20. α}$$

Setzt man hier v successive $= \lambda v_0, \lambda^2 v_0, \lambda^3 v_0, \ldots$, wo λ eine beliebige Zahl bezeichnen soll, so wird Q_{AB} successive $= \mu, 2\mu, 3\mu, \ldots$, wo μ die Bedeutung hat: $\frac{v_0 p_0 \log\lambda}{\mathfrak{A}}$. Somit ergiebt sich der schon von *Carnot* entwickelte Satz (vgl. Clausius I, pg. 47):

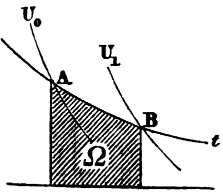
(20. β) *Geht der Zustand des Gases längs einer Temperaturcurve fort, so stehen die zuzuführenden Wärmemengen in arithmetischer Reihe, falls die Volumina eine geometrische Reihe bilden.*

Ferner folgt aus (20. α) der schon von *Dulong* aufgestellte und von *Clausius* erweiterte Satz (vgl. Clausius I, pg. 48):

(20. γ) *Nimmt man von zwei verschiedenen Gasen Quantitäten von verschiedenem Gewicht und verschiedener Temperatur, jedoch von gleichem Volumen v_0 und gleicher Spannung p_0, und lässt man sodann beide Gase, während ihre Temperatur constant erhalten bleibt, vom anfänglichen Volumen v_0 zu irgend welchem andern Volumen v sich expandiren, so sind die hiebei zuzuführenden Wärmemengen für beide Gase gleich gross.*

Für irgend eine Temperaturcurve (t), (Fig. 15.) ist nach (19.):





$$Q_{AB} = \frac{1}{\mathfrak{A}} \int_A^B p\,dv = \frac{\Omega}{\mathfrak{A}}, \tag{21.}$$

wo Ω das unterhalb AB liegende Flächenstück bezeichnet. Andrerseits folgt aus (4.):

$$Q_{AB} = \int_A^B (a + t) dU,$$

oder weil t längs der Curve constant ist:

$$(22.) \qquad Q_{AB} = (a + t) \int_A^B dU = (a + t)(U_1 - U_0),$$

wo U_0 und U_1 die Parameter der respective durch A und B gelegten calorischen Curven bezeichnen. Durch Combination von (21.), (22.) folgt:

$$(23.) \qquad \Omega = \mathfrak{A}(a + t)(U_1 - U_0),$$

und hieraus der geometrische Satz:

(24.) *Sind AB, $A'B'$, $A''B''$, etc. etc. die auf den einzelnen Temperaturcurven (t), (t'), (t''), etc. etc. von zwei gegebenen calorischen Curven (U_0) und (U_1) interceptirten Segmente, und sind Ω, Ω', Ω'', etc. etc. die unterhalb dieser Segmente gelegenen Flächenstücke* (vgl. Fig. 15), *so ist stets:*

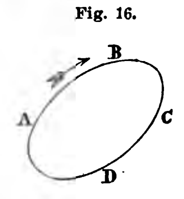
$$\frac{\Omega}{a+t} = \frac{\Omega'}{a+t'} = \frac{\Omega''}{a+t''} = \text{etc. etc.}$$

§ 22.

Der Carnot'sche Kreisprocess.

Unter einem *Kreisprocess* versteht man eine Zustandsänderung, die von einem gegebenen Zustande A aus auf irgend welchem Wege fortgeht, schliesslich aber zu jenem anfänglichen Zustande A wieder zurückkehrt. Geometrisch wird daher ein Kreisprocess dargestellt sein durch irgend eine geschlossene Curve $ABCDA$ (Fig. 16). Lässt man den Zustand eines gegebenen Gasquantums M einen solchen Kreisprocess $ABCDA$ durchlaufen, so ergiebt sich durch Anwendung des Princips der Energie (1)

Fig. 16.



$$E_A - E_A = S_{ABCDA} + \mathfrak{A}\, Q_{ABCDA},$$

d. i.

$$(25.) \qquad 0 = S_{ABCDA} + \mathfrak{A}\, Q_{ABCDA}.$$

Nach (3.) ist der erste Term der rechten Seite $= -\Phi$, mithin der zweite $= +\Phi$; also:

(26. α) $$S_{ABCDA} = - \Phi,$$
(26. β) $$\mathfrak{A} Q_{ABCDA} = + \Phi.$$

Dabei ist unter Φ die von der Curve $ABCDA$ umschlossene Fläche zu verstehen, und ausserdem die Voraussetzung erforderlich, dass der Umgang $ABCDA$ (wie in Fig. 16 durch den Pfeil angedeutet) der Bewegung eines Uhrzeigers entspricht.

Eine gegebene Wärmemenge kann nach Belieben calorisch oder mechanisch gemessen werden; ist Q ihr Betrag in calorischem Maass, so wird $\mathfrak{A} Q$ ihr Betrag in mechanischem Maass sein (vgl. pg. 17). Bedient man sich nun des letztern Maasses, so kann der Inhalt der Formeln (26. α, β) dahin ausgesprochen werden,

(27.) *dass während des Processes $ABCDA$ eine Wärmeaufnahme von der Grösse Φ, und eine Arbeitabgabe ebenfalls von der Grösse Φ stattfinde.*

Das Quantum Φ, welches das Gas als *Wärme* von Aussen her aufnimmt, giebt es als *Arbeit* wieder ab; und es wird somit dieses Quantum Φ vermittelst des Gases *aus Wärme in Arbeit verwandelt.*

Besondere Wichtigkeit hat nun der schon von *Carnot* (Reflexions. pg. 17 etc.) betrachtete Fall, dass die Curve $ABCDA$ dargestellt ist durch ein von zwei Temperaturcurven (t_0), (t_1) und von zwei calorischen Curven (U_0), (U_1) begrenztes Parallelogramm (Fig. 17). Dabei mag angenommen werden, dass

(28.) $$t_0 < t_1$$

sei, dass mithin die Hyperbel (t_0) *tiefer* liege als die Hyperbel (t_1), [vgl. den Satz (η.), pg. 56].

Bei einem solchen *Carnot*'schen Kreisprocess zerfällt jede der beiden Quantitäten S_{ABCDA} und $\mathfrak{A} Q_{ABCDA}$ den vier Seiten des Parallelogramms entsprechend in vier Theile. Wir werden zeigen, dass alle diese Theile in geometrischer Weise darstellbar sind.

Es sei Φ der Flächeninhalt des Parallelogramms $ABCDA$; ferner seien A und A_1 die unterhalb AD und BC befindlichen Flächenstücke; endlich seien Ω und Ω_1 die unterhalb DC

und AB befindlichen Flächenstücke*). Alsdann ist nach früher gefundenen Sätzen (15.), (24.):

$$(29.) \qquad A = A_1, \qquad \frac{\Omega}{a+t_0} = \frac{\Omega_1}{a+t_1}.$$

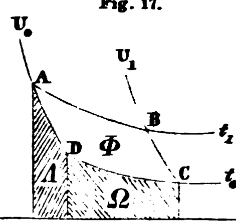


Fig. 17.

Ausserdem findet, wie unmittelbar aus der geometrischen Anschauung folgt (Fig. 17) die Relation statt: $A + \Omega + \Phi = A_1 + \Omega_1$, welche durch (29.) übergeht in:

$$(30.) \qquad \Omega + \Phi = \Omega_1.$$

Endlich folgt aus (29.) und (30.):

$$(31.) \qquad \frac{\Omega}{a+t_0} = \frac{\Omega+\Phi}{a+t_1}.$$

Solches vorangeschickt erhält man aus dem Satze (3.) die vier Formeln:

$$S_{AB} = -\Omega_1, \qquad S_{BC} = -A_1,$$
$$S_{CD} = +\Omega, \qquad S_{DA} = +A,$$

oder mit Rücksicht auf (29.), (30):

$$(33.\ \alpha) \qquad \begin{cases} S_{AB} = -(\Omega+\Phi), & S_{BC} = -A, \\ S_{CD} = +\Omega, & S_{DA} = +A. \end{cases}$$

Hieraus folgt durch Addition der Formeln gleicher Zeile:

$$(33.\ \alpha') \qquad \begin{cases} S_{ABC} = -(A+\Omega+\Phi), \\ S_{CDA} = +(A+\Omega), \end{cases}$$

und hieraus durch nochmalige Addition:

$$(33.\ \alpha'') \qquad S_{ABCDA} = -\Phi.$$

Andererseits ergeben sich aus den Sätzen (18.) und (13.) die Formeln:

$$S_{AB} + \mathfrak{A}Q_{AB} = 0, \qquad \mathfrak{A}Q_{BC} = 0,$$
$$S_{CD} + \mathfrak{A}Q_{CD} = 0, \qquad \mathfrak{A}Q_{DA} = 0;$$

diese nehmen mit Rücksicht auf (33. α) folgende Gestalt an:

$$(33.\ \beta) \qquad \begin{cases} \mathfrak{A}Q_{AB} = +(\Omega+\Phi), & \mathfrak{A}Q_{BC} = 0, \\ \mathfrak{A}Q_{CD} = -\Omega, & \mathfrak{A}Q_{DA} = 0; \end{cases}$$

---

*) In Fig. 17 sind nur Φ, A, Ω markirt. Man behält aber die Bedeutungen von A_1, Ω_1, leicht im Gedächtniss. Denn A und A_1 stehen in *gleicher* Beziehung zu zwei einander gegenüberliegenden Seiten des Parallelogramms; ebenso Ω und Ω_1.

hieraus ergiebt sich durch Addition:

$$(33.\ \beta') \qquad \begin{cases} \mathfrak{A} Q_{ABC} = +(\Omega + \Phi), \\ \mathfrak{A} Q_{CDA} = -\Omega, \end{cases}$$

und hieraus durch abermalige Addition:

$$(33.\ \beta'') \qquad \mathfrak{A} Q_{ABCDA} = +\Phi.$$

Die Formeln (33. α'', β'',) sind identisch mit den schon früher notirten Formeln (26. α, β), und zeigen also von Neuem, dass das Gas während des betrachteten Kreisprocesses eine Wärmemenge Φ von Aussen her aufnimmt, und ein Arbeitquantum, ebenfalls von der Grösse Φ, nach Aussen abgiebt. Gleichzeitig aber erkennen wir aus der gegenwärtigen ausführlicheren Analyse, in welcher Weise jene *Wärmeaufnahme* Φ und jene *Arbeitabgabe* Φ auf die einzelnen Epochen AB, BC, CD, DA des Kreisprocesses sich repartiren*). So z. B. kommt, wie aus (33. β) ersichtlich, die *Wärmeaufnahme* Φ dadurch zu Stande, dass das Gas während der Epoche AB ein Wärmequantum $\Omega + \Phi$ aufnimmt, und während der Epoche CD ein Wärmequantum Ω wieder abgiebt.

§ 23.

Der ökonomische Coefficient des Carnot'schen Kreisprocesses.

Während des *Carnot*'schen Kreisprocesses $ABCDA$ (Fig. 17) findet, wie wir soeben gesehen haben, eine *Wärmeaufnahme* von der Grösse Φ, und eine *Arbeitabgabe* ebenfalls von der Grösse Φ statt; es wird daher während dieses Processes ein gewisses Quantum Φ *aus Wärme in Arbeit verwandelt*.

Es würde jedoch irrig sein, wenn wir glauben wollten, dass man auf diesem Wege irgend ein zur Disposition stehendes Wärmequantum *vollständig* in Arbeit verwandeln könne. Denn von jedem Wärmequantum, welches wir dem Gase zuführen,

*) Kaum bedarf es der Bemerkung, dass unter der Wärmeaufnahme Φ eine Wärmeaufnahme *von der Grösse* Φ, ebenso unter der Arbeitabgabe Φ eine Arbeitabgabe *von der Grösse* Φ zu verstehen ist.

wird, wie wir sogleich sehen werden, und wie übrigens auch aus den Formeln (33. β) bereits folgt, immer nur ein *Theil* in Arbeit verwandelt. Das Verhältniss dieses Theiles zur *ganzen* Menge der zugeführten Wärme heisst der *ökonomische Coefficient* des Kreisprocesses.

Das gegebene Gasquantum M sei eingeschlossen in den cylindrischen Apparat (Fig. 5 pg. 34). Soll der Kreisprocess $ABCDA$ wirklich ausgeführt werden, so müssen wir *mechanisch* und *calorisch* auf das Gas einzuwirken im Stande sein.

In ersterer Beziehung wollen wir an Stelle der bisher zur Hervorbringung des äusseren Druckes benutzten *Gewichte* irgend eine *Maschine* oder (allgemeiner ausgedrückt) irgend ein *mechanisches System* Σ anwenden. Wir wollen nämlich annehmen, der Stempel des Apparates (Fig. 5 pg. 34) sei unbelastet, überhaupt gewichtlos, jedoch verbunden mit dem mechanischen System Σ, und wir seien im Stande die Einwirkung dieses Systems auf den Stempel beliebig zu reguliren, und in solcher Weise den auf das Gas ausgeübten äusseren Druck nach Belieben bald zu verstärken, bald zu vermindern. Welcher Art die in dem System Σ herrschenden Kräfte sind, ob dieselben durch metallische Federn oder durch ein von fliessendem Wasser getriebenes Rad oder vielleicht durch die Schwerkraft, oder etwa durch calorische oder elektrische oder magnetische Kräfte repräsentirt sind, — soll dahingestellt bleiben*). Jedoch nehmen wir an, dass die Einwirkung des Systems auf das gegebene Gas nur in der Hervorbringung eines gewissen *äusseren Druckes* bestehe, also eine rein *mechanische* sei; und aus diesem Grunde nennen wir das System ein *mechanisches* System. — Die vom Gase während seiner Compression *erlittene* Arbeit wird alsdann eine Arbeit sein, welche jenes System Σ an das Gas abgiebt, während andrerseits die vom Gase während seiner Expansion *geleistete* Arbeit als eine solche zu betrachten ist, die umgekehrt das Gas an Σ abgiebt.

Was ferner die *calorischen* Einwirkungen betrifft, so wollen wir annehmen, dass uns zwei *constante Wärmequellen*

---

*) Wir können auch annehmen, dass *wir selber* auf den Stempel einen bald geringeren bald stärkeren Druck ausüben. Alsdann wird das mechanische System Σ durch unsern eigenen Körper repräsentirt sein.

Θ_0 *und* Θ_1 von den Temperaturen t_0 und t_1 zu Gebote stehen; und zwar mögen diese Temperaturen der beiden Wärmequellen identisch sein mit den Parametern t_0 und t_1 der gegebenen Temperaturcurven DC und AB (Fig. 17.). Da nach früherer Voraussetzung (28.)

$$t_0 < t_1 \tag{34.}$$

ist, so wird Θ_0 die *tiefere* und Θ_1 die *höhere* Wärmequelle zu nennen sein. Wir können etwa Θ_0 und Θ_1 als zwei sehr grosse Wasserbecken, als zwei Meere uns vorstellen, von denen das eine die constante Temperatur t_0, das andere die constante Temperatur t_1 besitzt. — Ebenso wie Σ nur zur *mechanischen* Einwirkung dienen soll, ebenso sollen umgekehrt Θ_0 und Θ_1 nur zu *calorischen* Einwirkungen benutzt werden.

Im Besitze dieser Hülfsmittel Σ, Θ_0, Θ_1 können wir nun den vorgeschriebenen *Carnot*'schen Kreisprocess $ABCDA$ oder vielmehr seine einzelnen Epochen AB, BC, CD, DA (Fig. 17.) in folgender Weise zur Ausführung bringen:

Die Expansion AB. — Wir bringen das Gas (nachdem es zuvor in den Zustand A versetzt ist) mit der Quelle Θ_1 in Berührung, und bewirken sodann die Expansion AB vermittelst des mechanischen Systems Σ. Die hiebei aus der Quelle Θ_1 dem Gase zufliessende Wärmemenge ist [vgl. (33. β)]

$$= \Omega + \Phi\,. \tag{35.}$$

Die Expansion BC. — Im Zustande B umkleiden wir das Gas mit einer adiathermanen Hülle, und bewirken sodann die Expansion BC wiederum vermittelst des mechanischen Systems Σ. Die hiebei zugeführte Wärme ist offenbar

$$= 0\,.$$

Die Compression CD. — Im Zustande C bringen wir das Gas in Berührung mit der Quelle Θ_0, und bewirken sodann die Compression CD vermittelst des Systems Σ. Die hiebei vom Gase an die Quelle Θ_0 abgegebene Wärme ist [vgl. (33. β)]

$$= \Omega\,. \tag{36.}$$

Die Compression DA. — Im Zustande D umkleiden wir das Gas abermals mit einer adiathermanen

Hülle, und bewirken sodann die Compression DA vermittelst des mechanischen Systems Σ. Die hiebei dem Gase zugeführte Wärme ist offenbar

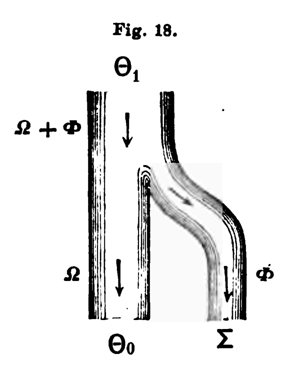
$$= 0.$$

Die *Arbeitübertragungen*, welche während dieser Processe AB, BC, CD, DA zwischen dem Gase und dem mechanischen Systeme Σ stattfinden, können, auf Grund der Formeln (33. α), leicht angegeben werden*). Das Endresultat dieser Uebertragungen besteht, nach (33. α', α''), darin, dass das Gas während des *ganzen* Kreisprocesses $ABCDA$ an das System Σ ein Arbeitquantum abgiebt, welches

$$(37.) \qquad = \Phi$$

ist. Alles zusammengefasst, bestehen also die *Resultate* des betrachteten Kreisprocesses $ABCDA$ in den Wärmeübergängen (35.), (36.) und in der Arbeitübertragung (37.), und können also bildlich zusammengefasst werden durch beistehendes Schema (Fig. 18).

Fig. 18.



Dieses Schema veranschaulicht nämlich diejenigen Verluste und Gewinne, welche Θ_0, Θ_1, Σ *während* des Processes erfahren haben; denn es zeigt uns, dass Θ_1 die Wärmemenge $\Omega + \Phi$ verloren hat, und dass andererseits Θ_0 und Σ respective die Wärmemenge Ω und die Arbeitmenge Φ gewonnen haben. — Das gegebene Gas M befindet sich zu Anfang und zu Ende des Processes genau in demselben Zustand**), hat also weder Verlust noch Gewinn erfahren, und bedurfte daher keiner Erwähnung oder Andeutung in einem Schema, welches nur Auskunft ertheilen soll über die schliesslichen *Resultate* des Processes.

Diese Resultate des Kreisprocesses $ABCDA$ werden, dem Schema entsprechend, in Worten etwa *so* auszudrücken sein:

---

*) Zufolge jener Formeln (33. α) werden nämlich bei den Processen AB und BC die Arbeitquanta $\Omega + \Phi$ und A vom Gase an das System Σ abgegeben, während umgekehrt bei den Processen CD und DA das Gas vom Systeme Σ die Arbeitquanta Ω und A zurückempfängt.

**) Nämlich im Zustande A.

(38.) *Die Quelle Θ_1 giebt ein gewisses Wärmequantum $\Omega + \Phi$ an das Gas ab, und dieses Quantum wird durch Vermittelung des Gases in zwei Theile zerlegt, von denen der erste Ω (als Wärme) weitergeht nach Θ_0, während der zweite Φ (umgewandelt in Arbeit) nach Σ gelangt*).*

Unter dem *ökonomischen Coefficienten* ζ des *Carnot*'schen Kreisprocesses versteht man, wie schon bemerkt, das Verhältniss der *in Arbeit umgewandelten* Wärme zu derjenigen Wärme, welche dem Gase *überhaupt zugeführt* werden musste. Es hat also jener Coefficient den Werth:

(39.) $$\zeta = \frac{\Phi}{\Omega + \Phi} .$$

Nun ist nach (31.)

$$\Omega : \Omega + \Phi = a + t_0 : a + t_1 ,$$

mithin

$$\Phi : \Omega + \Phi = t_1 - t_0 : a + t_1 ;$$

so dass also jener Werth (39.) auch so geschrieben werden kann:

(40.) $$\zeta = \frac{\Phi}{\Omega + \Phi} = \frac{t_1 - t_0}{a + t_1} ,$$

wo a die Constante im *Mariotte*'schen Gesetz bezeichnet.

Denken wir uns durch passende Einrichtung dafür gesorgt, dass der betrachtete Kreisprocess mit Bequemlichkeit beliebig oft wiederholt werden kann, so haben wir eine sogenannte *calorische Maschine* vor uns, oder (genauer ausgedrückt) eine nach einem *Carnot*'schen Kreisprocess functionirende calorische Maschine. Die Grösse ζ (40.) wird alsdann der *ökonomische Coefficient dieser Maschine* zu nennen sein. Dabei zeigt sich, dass der Werth dieses Coefficienten lediglich abhängt von den Temperaturen t_0 und t_1 der benutzten Wärmequellen.

---

*) *Carnot* war der Ansicht, dass die Wärme ein Stoff, ein Fluidum sei, welches bei seinem Uebergange von einer höheren zu einer tieferen Quelle (z. B. von Θ_1 zu Θ_0) Arbeit verrichten könne gewissermassen durch die Vehemenz des Ueberganges, ebenso wie etwa Wasser, welches aus einem höheren Becken in ein tieferes hinabstürzt.

Die hier von uns entwickelten (gegenwärtig üblichen) Vorstellungen sind *wesentlich andere*. Denn die von Θ_1 nach Θ_0 übergehende Wärme verrichtet Arbeit *nicht* vermöge der Vehemenz ihres Ueberganges, sondern vielmehr dadurch, *dass ein Theil von ihr sich abzweigt und in Arbeit sich verwandelt* (vgl. Fig. 18).

§ 24.

Der zum Carnot'schen inverse Kreisprocess.

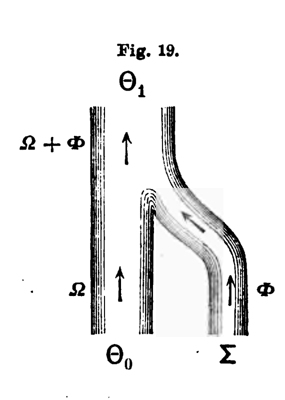


Fig. 19.

Nehmen wir statt des bisher untersuchten Processes $ABCDA$ den inversen Process $ADCBA$ (Fig. 17), so erhalten die in Betracht kommenden Quanta von Arbeit und Wärme durchweg die entgegengesetzten Werthe; so dass also das bisherige Schema (Fig. 18) durch ein anderes (Fig. 19) zu ersetzen ist, in welchem die Quantitäten *dieselben*, die Richtungen aber die *entgegengesetzten* sind. Die Resultate dieses inversen Processes werden daher in Worten so auszudrücken sein.

(41.) *Das Gas empfängt ein Wärmequantum Ω aus Θ_0, andererseits ein Arbeitquantum Φ aus Σ, um sodann beide Quanta Ω und Φ (letzteres umgewandelt in Wärme) an die Quelle Θ_1 wieder abzugeben.*

Während also bei dem früheren Processe $ABCDA$ *Wärme in Arbeit* verwandelt wurde, wird bei dem gegenwärtigen inversen Process $ADCBA$ umgekehrt *Arbeit in Wärme* transformirt.

Bemerkung. — Die Wärme zeigt bekanntlich im Allgemeinen das Bestreben, vorhandene Temperaturdifferenzen auszugleichen, nämlich von den Orten höherer Temperatur zu denen tieferer Temperatur überzugehen. Oder (wie man kürzer sagen kann) sie zeigt im Allgemeinen das Bestreben zu einer Bewegung in *ab*steigender Richtung*).

Unsere letzte Betrachtung zeigt indessen, dass unter Umständen auch ein Wärmeübergang in *auf*steigender Richtung, nämlich von der tieferen Quelle Θ_0 zur höheren Quelle Θ_1 stattfinden kann (Fig. 19). Jedoch bedarf es hiezu eines

*) Diese Ausdrucksweise rührt von *Clausius* her. Nach derselben heisst nämlich ein Wärmeübergang *ab*steigend oder *auf*steigend, jenachdem er von einem Körper höherer Temperatur zu einem Körper tieferer Temperatur, oder aber in umgekehrter Richtung erfolgt.

gewissen Arbeitsaufwandes Φ. Denn wollte man auf dieses vom mechanischen System Σ beigesteuerte Arbeitquantum Φ Verzicht leisten, die Dinge also der Art einzurichten versuchen, dass $\Phi = 0$ wird, so würde man, zufolge der aus (40.) entspringenden Relation

$$(41.) \qquad (a + t_0)\Phi = (t_1 - t_0)\Omega\,,$$

gezwungen sein, entweder Ω oder $t_1 - t_0$ auf 0 zu reduciren. In beiden Fällen aber würde dann von einem aufsteigenden Wärmestrom nicht länger die Rede sein, im erstern Fall, weil Ω verschwindet, im letztern, weil der Temperaturunterschied der beiden Wärmequellen verschwindet.

Vermittelst des inversen *Carnot*'schen Kreisprocesses kann also allerdings die Wärme zu einem Uebergang in *auf*steigender Richtung veranlasst werden, — jedoch nur unter Aufwand einer gewissen Arbeit.

Das Clausius'sche Princip. — Diese und ähnliche Betrachtungen erwecken die Vermuthung, dass in der Natur ein *allgemeines* nicht nur für Gase, sondern für *alle Substanzen* gültiges Gesetz existiren dürfte, demzufolge

(α.) *die Wärme niemals von selber aus einem kälteren Körper in einen wärmeren übergehen kann;*

und hierin besteht dasjenige Princip, welches *Clausius* (nicht etwa als etwas Selbstverständliches, sondern als einen neuen seiner Natur nach hypothetischen Grundsatz) aufgestellt*) und zur weiteren Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie mit grossem Erfolg benutzt hat. *Clausius* hat dieses Princip etwas umständlicher auch so formulirt:

(β.) *Die Wärme kann niemals aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig irgend welche andere damit zusammenhängende Aenderungen eintreten***).

Dabei sind unter *Aenderungen* nicht nur Zustandsänderungen der betheiligten Körper, sondern auch Arbeitübertragungen zu verstehen. Das *Clausius*'sche Princip räumt also die Möglichkeit eines Ueberganges der Wärme aus einem kälteren Körper in einen wärmeren oder (kürzer ausgedrückt) die

*) Clausius I, pg. 50, 134 und 301.
**) l. c. pg. 134.

Möglichkeit eines *auf*steigenden Wärmeüberganges für den Fall ein, dass etwa gleichzeitig irgend eine Zustandsänderung oder irgend eine Arbeitübertragung oder auch irgend ein *ab*steigender Wärmeübergang erfolgt; behauptet aber, dass ein *auf*steigender Wärmeübergang niemals *für sich allein* vorkommen könne. Das Charakteristische eines *für sich allein* vorkommenden aufsteigenden Wärmeüberganges würde aber offenbar darin bestehen, dass er durch eine Berührung der betreffenden beiden Körper wieder rückgängig gemacht werden könnte (denn bei einer gegenseitigen Berührung würde die aus dem kälteren in den wärmeren Körper aufgestiegene Wärme vermöge ihrer natürlichen Tendenz nämlich durch sogenannte *Leitung* wieder zum kälteren zurückfliessen). Demgemäss kann man jenes *Clausius*'sche Princip auch so aussprechen:

(γ.) *Die Resultate der während irgend eines Zeitraumes stattfindenden Processe können niemals von solcher Art sein, dass sie durch blosse Berührung zweier Körper wieder rückgängig gemacht werden können**).

Immerhin aber bleibt es schwierig, das Princip mit *voller Strenge* auszusprechen. Denn auch bei der zuletzt gegebenen Ausdrucksweise würde noch erforderlich sein, genauer zu definiren, was unter *Resultaten* zu verstehen ist.

§. 25.

Ueber beliebige Kreisprocesse.

Der zu betrachtende Kreisprocess sei dargestellt durch eine *beliebige* geschlossene Curve $ABCDA$ (Fig. 20); und zwar seien A, C die Puncte, in denen diese Curve von zwei calorischen Curven (U_0), (U_1), ferner D, B diejenigen, in denen sie von zwei Temperaturcurven (t_0), (t_1) berührt wird. Auch mag angenommen werden, dass

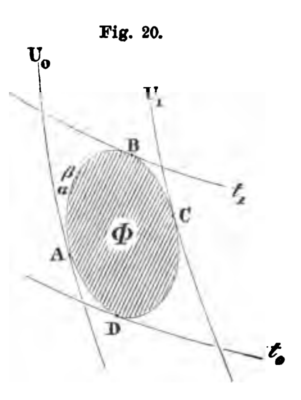
$$(41.)\qquad \begin{aligned} t_0 &< t_1, \\ U_0 &< U_1 \end{aligned}$$

**) Bei dieser Ausdrucksweise (γ.) bedarf es keiner weitläufigen Auseinandersetzung, um zu zeigen, dass der von *Hirn* gegen das *Clausius*'sche Princip erhobene Einwand (Clausius I, pg. 311) unhaltbar ist.

sei. Alsdann wird [nach Satz (η.) pg. 56] die Curve (t_1) höher liegen als (t_0), und ebenso auch die Curven (U_1) höher liegen als (U_0), — in Uebereinstimmung mit der entworfenen Zeichnung (Fig. 20).

Ist Φ der Flächeninhalt der Curve $ABCDA$, und ist die Umlaufsbewegung $ABCDA$ in Uebereinstimmung mit der Bewegung eines Uhrzeigers, so erhalten wir die schon früher (pg. 61) notirten Formeln:

Fig. 20.



$$(42.\alpha) \qquad S_{ABCDA} = -\Phi,$$
$$(42.\beta) \qquad \mathfrak{A}\,Q_{ABCDA} = +\Phi,$$

welche aussagen, dass während des Kreisprocesses eine *Wärmeaufnahme* von der Grösse Φ und eine *Arbeitabgabe* ebenfalls von der Grösse Φ stattfindet.

Behufs einer genaueren Analyse bringen wir die allgemeine Formel (pg. 54)

$$(43.) \qquad \bar{d}\,Q = (a + t)\,d\,U$$

in Anwendung auf ein beliebiges Element $\alpha\beta$ der Curve $ABCDA$. Da der Parameter U, nach (41.), längs ABC *wächst*, hingegen längs CDA *abnimmt*, so wird $d\,U$, mithin nach (43.) auch $\bar{d}\,Q$ *positiv* sein für alle zu ABC gehörigen Elemente $\alpha\beta$, hingegen *negativ* für alle zu CDA gehörigen Elemente $\alpha\beta$ (Fig. 20); was angedeutet sein mag durch:

$$(44.) \qquad \bar{d}\,Q = \text{pos. für } ABC, \qquad \bar{d}\,Q = \text{neg. für } CDA.$$

Gleiches gilt von der Summe der betreffenden $\bar{d}\,Q$. Wir erhalten also:

$$(45.) \qquad \mathfrak{A}\,Q_{ABC} = \text{pos.}, \qquad \mathfrak{A}\,Q_{CDA} = \text{neg.};$$

ausserdem aber aus (42. β):

$$(46.) \qquad \mathfrak{A}\,Q_{ABC} + \mathfrak{A}\,Q_{CDA} = +\Phi.$$

Nunmehr folgt aus (45.), (46.) sofort:

$$(47.) \qquad \mathfrak{A}\,Q_{ABC} = \Omega + \Phi, \qquad \mathfrak{A}\,Q_{CDA} = -\Omega,$$

wo Ω irgend welche *positive* Grösse vorstellt, deren Werth im Uebrigen unbekannt ist. Somit können die Formeln

(42. α, β) ersetzt werden durch die etwas tiefer greifenden Formeln*):

(48. α) $$S_{ABCDA} = -\Phi\,,$$

(48. β) $$\begin{cases} \mathfrak{A}\,Q_{ABC} = \Omega + \Phi\,, \\ \mathfrak{A}\,Q_{CDA} = -\Omega\,. \end{cases}$$

Diese Formeln (48. α, β) sagen aus, dass das Gas während des Processes $ABCDA$ ein Wärmequantum $\Omega + \Phi$ von Aussen her *aufnimmt*, und sagen ferner aus, dass das Gas jenes ganze Quantum im Laufe des Processes $ABCDA$ auch wieder *abgiebt*, und zwar Ω in Form von Wärme, Φ hingegen umgewandelt in Arbeit.

Soll der Process $ABCDA$ wirklich effectuirt werden, so sind Wärmequellen von allen möglichen Temperaturen zwischen t_0 und t_1 erforderlich, und ausserdem ein mechanisches System, welches man auf das Gas einwirken zu lassen im Stande ist. Bezeichnet man den Complex derjenigen Wärmequellen, mit denen das Gas während der Epoche ABC successive in Contact zu bringen ist, mit Θ_1, ferner den Complex derjenigen Wärmequellen, mit denen dasselbe während der Epoche CDA in Berührung zu bringen ist, mit Θ_0, endlich jenes mechanische System mit Σ, so können die Resultate des Processes $ABCDA$ genau durch dasselbe Schema dargestellt werden, welches früher (Fig. 18. pg. 66) für einen *Carnot*'schen Kreisprocess entworfen wurde, also in Worten so ausgedrückt werden:

(49.) *Der Quellencomplex* Θ_1 *giebt ein gewisses Wärmequantum* $\Omega + \Phi$ *an das Gas ab; und dieses Quantum wird durch Vermittellung des Gases in zwei Theile zerlegt, von denen der eine* Ω (*als Wärme*) *weitergeht nach dem Quellencomplex* Θ_0, *während der andere* Φ (*umgewandelt in Arbeit*) *in das mechanische System* Σ *gelangt.*

Der sogenannte *ökonomische Coefficient* ζ ist das Ver-

*) Beim *Carnot*'schen Kreiprocess (pg. 62) hatte Ω eine einfache geometrische Bedeutung. Hier bei einem *beliebigen* Kreisprocess ist Ω eine unbekannte Grösse, von welcher nur erwiesen ist, dass sie *positiv* sein müsse.

hältniss der *in Arbeit umgewandelten* Wärme zu derjenigen Wärme, welche dem Gase *überhaupt zugeführt* ist, und hat also den Werth:

$$\zeta = \frac{\Phi}{\Omega + \Phi}. \tag{50.}$$

Um diesen Coefficienten näher zu untersuchen, integriren wir die aus (43.) entspringende Formel

$$\frac{\mathfrak{A} \partial Q}{a + t} = \mathfrak{A} d U$$

über alle Elemente $\alpha\beta$ der gegebenen Curve $ABCDA$; wodurch sich ergiebt:

$$\int\limits_{ABCDA} \frac{\mathfrak{A} \partial Q}{a + t} = 0,$$

oder was dasselbe ist:

$$\int\limits_{ABC} \frac{\mathfrak{A} \partial Q}{a + t} + \int\limits_{CDA} \frac{\mathfrak{A} \partial Q}{a + t} = 0,$$

oder ein wenig anders geschrieben:

$$\int\limits_{ABC} \frac{\mathfrak{A} \partial Q}{a + t} = \int\limits_{CDA} \frac{\mathfrak{A}(-\partial Q)}{a + t}.$$

Die unter diesen Integralen vorhandenen Zähler $\mathfrak{A} \partial Q$ und $\mathfrak{A}(-\partial Q)$ sind nach (44.) durchweg *positiv*, ebenso die Nenner. Jedes der beiden Integrale wird daher durch Vergrösserung des Nenners verkleinert, und umgekehrt durch Verkleinerung des Nenners vergrössert werden. Beachtet man dies, und beachtet man ferner, dass nach (41.)

$$a + t_0 < a + t < a + t_1$$

ist, so folgt:

$$\int\limits_{ABC} \frac{\mathfrak{A} \partial Q}{a + t_1} < \int\limits_{CDA} \frac{\mathfrak{A}(-\partial Q)}{a + t_0}$$

oder etwas anders geschrieben:

$$\frac{1}{a + t_1} \int\limits_{ABC} \mathfrak{A} \partial Q < \frac{1}{a + t_0} \int\limits_{CDA} \mathfrak{A}(-\partial Q),$$

oder was dasselbe ist:

$$\frac{1}{a+t_1}\mathfrak{A}Q_{ABC} < \frac{1}{a+t_1}\mathfrak{A}(-Q_{CDA}).$$

Hieraus folgt mit Rücksicht auf (48. β) sofort:

$$\frac{\Omega+\Phi}{a+t_1} < \frac{\Omega}{a+t_0}$$

oder was dasselbe ist:

$$\frac{a+t_0}{a+t_1} < \frac{\Omega}{\Omega+\Phi}.$$

Subtrahirt man diese Relation von der Gleichung $1 = 1$, so ergiebt sich:

$$\frac{t_1-t_0}{a+t_1} < \frac{\Phi}{\Omega+\Phi};$$

so dass man also für den ökonomischen Coefficienten ζ (50.) die Bestimmung erhält:

$$\zeta < \frac{t_1-t_0}{a+t_1}. \tag{51.}$$

Vergleicht man diese Formel mit der entsprechenden (40.) beim *Carnot*'schen Process, so ergiebt sich der Satz:

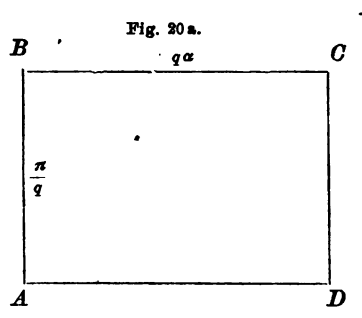
(52.) *Unter allen Kreisprocessen, die zwischen zwei gegebenen Temperaturcurven* (t_0) *und* (t_1) *möglich sind, ist der Carnot'sche derjenige, dessen ökonomischer Coefficient den grössten Werth hat.*

Soll also möglichst viel Wärme nutzbar gemacht, d. h. in mechanische Arbeit umgewandelt werden, so ist bei gegebenen Temperaturcurven (t_0) und (t_1) der *Carnot*'sche Process der *vortheilhafteste.*

Beiläufige Bemerkung. — Wir können jeden Kreisprocess des gegebenen Gases M, jenachdem die vorgeschriebene geschlossene Curve im Sinne der Bewegung eines Uhrzeigers oder im entgegengesetzten Sinne durchlaufen wird, einen *directen* oder *inversen* nennen. Dass das Gas bei Ausführung eines *directen* Kreisprocesses eine gewisse Arbeit an das einwirkende mechanische System Σ *abgiebt*, also eine gewisse Arbeit *leistet*, — davon können wir uns leicht in anschaulicher Weise an einem Beispiele überzeugen.

Wir stellen uns zu diesem Zwecke die Aufgabe, vermittelst des Gases ein gegebenes Bleistück vom Gewichte π auf eine gegebene Höhe α emporzuheben.

Das Gas M sei eingeschlossen in das cylindrische Gefäss (Fig. 5 pg. 34), und sei im Augenblick A im Gleichgewicht unter einem Stempel vom Gewichte P, dessen augenblickliche Höhe über der Basis des Gefässes $= h$ ist. Unter Festhaltung des Stempels, legen wir auf denselben das Bleistück π, indem wir gleichzeitig dem Gase soviel Wärme zuführen, bis dieses in einem gewissen Augenblick B unter der *vergrösserten* Belastung $P + \pi$ im Gleichgewicht ist. Nach Loslassung des Stempels führen wir sodann noch mehr Wärme zu, bis der Stempel in einem gewissen Augenblick C die Höhe $h + \alpha$ erreicht; *hiedurch ist die verlangte Hebung des Bleistücks π von h auf $h + \alpha$ bewirkt**).



Wir wollen nunmehr das Bleistück in seiner augenblicklichen Lage fixiren, etwa durch Befestigung an einem herabhängenden Seile; sodann aber dem Gase Wärme entziehen, bis dasselbe in einem gewissen Augenblick D zu seinem Gleichgewicht nicht mehr der Belastung $P + \pi$, sondern nur der Belastung P bedarf. Endlich wollen wir dem Gase noch mehr Wärme entziehen, bis der Stempel P aus der Höhe $h + \alpha$ wieder zu derjenigen Höhe h hinabsinkt, welche er zu Anfang, im Augenblicke A hatte**).

---

*) Die Zustandsänderung AB erfolgt bei *festgehaltenem Stempel*, d. i. bei constantem Volumen, und ist also in der vp Ebene (Fig. 20a) dargestellt durch eine *vertikale Linie*. Bezeichnet q den Querschnitt des cylindrischen Gefässes, so besitzt das Gas in den Augenblicken A und B die Spannungen $\frac{P}{q}$ und $\frac{P + \pi}{q}$; folglich ist jene vertikale Linie AB von der Länge $\frac{\pi}{q}$. — Andererseits erfolgt die Zustandsänderung BC bei *constanter Belastung*, d. i. bei constanter Spannung; sie wird daher in der vp Ebene dargestellt sein durch eine *horizontale Linie*. In den Augenblicken B und C besitzt aber das Gas die Volumina qh und $q(h + \alpha)$; folglich ist jene horizontale Linie BC von der Länge $q\alpha$.

**) Man erkennt leicht, dass die Zustandsänderungen CD und DA in der vp Ebene (Fig. 20a.) durch zwei Linien dargestellt sein werden, welche mit den (schon besprochenen) Linien AB und BC zusammengenommen ein *Rechteck* bilden.

In solcher Weise kehren Gas und Stempel in ihren ursprünglichen Zustand und ihre ursprüngliche Lage zurück, während das Bleistück π in der Höhe $h + \alpha$ schweben bleibt. Die dem Gase zugeführte Wärme ist also auf das Gas selber, ebenso auf den Stempel P ohne Einfluss geblieben, mithin vollständig verbraucht worden zur Leistung der vorgeschriebenen Arbeit, d. i. zur Hebung des Bleistücks π aus der Höhe h auf die Höhe $h + \alpha$.

Verfolgt man den hier betrachteten Kreisprocess $ABCDA$ in der vp Ebene, so erhält man ein von zwei Horizontalen und zwei Vertikalen begrenztes Rechteck (Fig. 20[a].). Die *geleistete Arbeit* muss ausgedrückt sein durch den Flächeninhalt Φ des Rechtecks. Dieser aber hat, falls man die Parameter jener Horizontalen und Vertikalen mit p_0, p_1 und v_0, v_1 bezeichnet, den Werth:

$$\Phi = (p_1 - p_0)(v_1 - v_0)\,.$$

Ist nun q der Querschnitt des cylindrischen Gefässes (Fig. 5, pg. 34), so ist offenbar: $p_0 = \frac{P}{q}$, $p_1 = \frac{P + \pi}{q}$, $v_0 = qh$, $v_1 = q(h + \alpha)$. Durch Substitution dieser Werthe folgt:

$$\Phi = \pi\alpha\,;$$

wie zu erwarten stand.

Fragt man endlich nach dem mechanischen System Σ, welches während des betrachteten Kreisprocesses $ABCDA$ auf das Gas eingewirkt habe, so ist folgendermassen zu antworten.

Das Gewicht π bildet mit der Erdkugel T zusammen genommen gewissermassen eine *Feder*, durch welche jeder dazwischen gelegte Gegenstand comprimirt wird, — eine Feder von constanter Stärke, deren Spannungsweite zunimmt bei einer Hebung von π, und abnimmt bei einer Senkung von π. Eine zweite solche Feder wird gebildet von P und T. *Diese beiden Federn* (T, π) *und* (T, P) *repräsentiren dasjenige mechanische System* Σ, *welches während des Processes* $ABCDA$ *auf das Gas eingewirkt hat;* und jene vom Gase während des Processes $ABCDA$ geleistete Arbeit $\Phi = \pi\alpha$ ist an dieses System Σ abgegeben, nämlich verbraucht worden, um die eine der beiden Federn weiter zu spannen.

Viertes Capitel.

Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie für beliebige Substanzen.

§ 26.

Präliminarien.

Die hier zu entwickelnde Theorie bezieht sich auf beliebige Substanzen, einerlei ob dieselben fest, flüssig oder gasförmig sind. Jedoch setzt sie voraus, dass der Zustand einer jeden Substanz nur von *zwei* Argumenten abhänge, — eine Voraussetzung, welche bei homogenen, zuweilen aber auch bei *nicht*-homogenen Substanzen erfüllt ist. So z. B. repräsentirt das Wasser während seines Verdampfungsprocesses eine *nicht*-homogene, nämlich aus Flüssigkeit und Dampf bestehende Materie, deren Zustand aber dennoch durch Angabe von nur *zwei* Argumenten (z. B. v, p oder v, t) vollkommen bestimmt ist.

Wir werden zunächst untersuchen, in wie weit die speciell für *Gase* entwickelte Theorie bei *beliebigen* Substanzen noch anwendbar ist, und in solcher Weise zu Formeln gelangen, die denen jener speciellen Theorie analog, jedoch mit gewissen *unbekannten Functionen* behaftet sind. Zur Bestimmung dieser unbekannten Functionen werden wir sodann das schon erwähnte *Clausius'*sche Princip (pg. 69) in Anwendung bringen, oder statt dessen auch ein etwas später von *Thomson* proponirtes Princip.

§ 27.

Die Temperatur- und calorischen Curven.

Die Temperaturcurven. — Es sei M das Gewicht der gegebenen, (festen, flüssigen oder gasförmigen) Substanz,

ferner v ihr Volumen, p ihre Spannung und t ihre Temperatur. Nach der gemachten Voraussetzung ist der augenblickliche Zustand der Substanz, mithin auch ihre augenblickliche Temperatur t völlig bestimmt durch Angabe von *zwei* Argumenten, z. B. durch Angabe von v und p; so dass also t eine bestimmte Function von v und p sein muss:

$$t = \varphi(v, p) \,. \tag{1.}$$

Diese Function φ ist für den speciellen Fall eines Gases gegeben durch das *Mariotte*'sche Gesetz. Setzt man in (1.) $t =$ Const., so erhält man die sogenannten *Temperaturcurven:* $\varphi(v, p) =$ Const., welche für ein Gas Hyperbeln, im Allgemeinen aber unbekannt sind.

Die calorischen (oder adiabatischen) Curven. — Eine solche Curve mag (ebenso wie früher) als diejenige definirt sein, auf welcher der Zustand der Substanz M fortschreitet, sobald man dieselbe, nach vorheriger Umkleidung mit einer adiathermanen Hülle, einer allmähligen Compression oder Expansion unterwirft. Analytisch sei eine solche Curve ausgedrückt durch

$$u = \psi(v, p), \tag{2.}$$

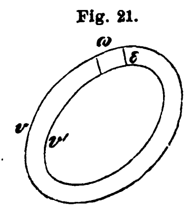
wo ψ eine unbekannte Function und u den Parameter der Curve vorstellt.

§ 28.

Die von Aussen zuzuführende Arbeit und Wärme.

Die zuzuführende Arbeit. — Das Volumen einer Substanz wird bei *constant* bleibendem äusserem Druck variiren mit der Temperatur. Wir wollen nun annehmen, die gegebene Substanz M (deren äussere Gestalt eine ganz beliebige sein kann) gehe bei einem *constanten* äusseren Druck, welcher (auf die Flächeneinheit bezogen) $= p$ sein mag, durch irgend welche Temperaturveränderung vom Volumen v über zum Volumen v' (Fig. 21). Die auf jedes Oberflächenelement ω einwirkende äussere Kraft $p\omega$ verrichtet hiebei eine Arbeit, welche

Fig. 21.



$$= p\omega\varepsilon$$

ist, falls nämlich ε die (in der Normale der Oberfläche

gerechnete, Verschiebung von ω bezeichnet. Die im Ganzen auf M ausgeübte Arbeit $\bar{d}S$ hat somit den Werth:

$$\bar{d}S = p \,.\, \mathfrak{S}(\omega\varepsilon) = p(v - v')\,.$$

Bezeichnet man also die Volumina v, v' respective mit v, $v + dv$, so wird:

$$(3.\ \alpha) \qquad \bar{d}S = -\,p dv\,.$$

Diese Formel bezieht sich auf den Fortgang des Zustandes längs einer Curve constanter Spannung; denn es wurde p als *constant* vorausgesetzt.

Setzt man andererseits voraus, dass v *constant* bleibt, dass also die Zustandsänderung der Substanz bei *constant erhaltenem Volumen* durch Zuführung von Wärme erfolge, so wird die hiebei von den äusseren Kräften ausgeübte Arbeit

$$(3.\ \beta) \qquad \bar{d}S = 0$$

sein, weil die Angriffspuncte jener Kräfte keinerlei Verschiebung erfahren.

Diese Formeln (3. α, β), von denen sich die eine auf den Fortgang längs einer horizontalen Linie p = Const., die andere auf den Fortgang längs einer vertikalen Linie v = Const. bezieht, sind genau dieselben, welche früher bei einem Gase gefunden wurden; und man wird daher, indem man Schritt für Schritt denselben Weg wie dort verfolgt, auch zu den damals gefundenen allgemeinern Formeln gelangen:

$$(4.) \qquad S_{AB} = -\int_A^B p dv\,, \quad \text{(vgl. pg. 37, 38.)}$$

$$S_{ABCDA} = \mp\, \Phi\,,$$

gültig für jede Curve AB, respective für jede geschlossene Curve $ABCDA$.

Die zuzuführende Wärme. — Lässt man den Zustand der gegebenen Substanz M fortschreiten längs einer beliebig gegebenen Curve AB, so wird die ihr dabei von Aussen zuzuführende Wärme Q_{AB} den Werth besitzen:

$$(5.) \qquad Q_{AB} = \int_A^B f(t, u) du\,, \quad \text{(vgl. pg. 41.)}$$

wo $f(t, u)$ eine unbekannte Function der beigefügten Argumente vorstellt. — Zu diesem Satz gelangt man genau in derselben Weise, wie früher bei Betrachtung eines Gases.

§ 29.

Das Princip der Energie.

Das Princip der Energie gilt für jedes materielle System also z. B. auch für dasjenige, welches durch die gegebene Substanz M dargestellt ist, und wird für irgend eine Zustandsänderung AB dieser Substanz sich ausdrücken durch die Formel:

$$(6.)\quad E_B - E_A = S_{AB} + \mathfrak{A}\, Q_{AB}\,, \quad \text{(vgl. pg. 44, 45.)}$$

wo alsdann E_A und E_B diejenigen Werthe bezeichnen, welche die Energie E der Substanz in den Zuständen A und B besitzt, während S_{AB} und Q_{AB} die in (4.), (5.) angegebenen Bedeutungen haben.

Nimmt man statt (4.), (5.), (6.) die zugehörigen Elementarformeln, so erhält man:

$$(7.)\quad \begin{aligned} dE &= \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q\,, \\ \bar{d}S &= -p\,dv\,, \\ \bar{d}Q &= f(t, u)\,du\,. \end{aligned}$$

Die *Energie* E der Substanz ist eine unbekannte Function ihres augenblicklichen Zustandes, also eine unbekannte Function von v, p. Im Ganzen haben wir daher vier Functionen, nämlich

$$(8.)\quad \begin{aligned} E &= E(v, p)\,, \qquad & t &= \varphi(v, p)\,, \\ f &= f(t, u)\,, \qquad & u &= \psi(v, p)\,, \end{aligned}$$

die einer näheren Bestimmung noch bedürfen. Solches soll im Folgenden versucht werden mit Hülfe des *Clausius*'schen Princips, und des daraus abzuleitenden *Carnot*'schen Satzes.

§ 30.

Die von R. Clausius und W. Thomson eingeführten Axiome oder Principien.

Diese beiden ihrem Inhalt nach verschiedenen Principien stehen insofern einander parallel, als beide gleiche Dienste

leisten, indem zur weiteren Entwickelung der begonnenen Theorie nach Belieben das eine oder das andere benutzt werden kann.

Das Clausius'sche Princip, vom Jahre 1850*). Es mag gestattet sein, dasselbe in folgender Form auszusprechen:

(9.) *Sind zwei constante Wärmequellen, eine tiefere und eine höhere gegeben, so ist es unmöglich, eine periodisch functionirende Maschine zu construiren, vermittelst deren ohne Aufwand von Arbeit unendlich viel Wärme aus der tieferen in die höhere Quelle geschafft werden kann.*

Wir verstehen dabei unter einer periodisch functionirenden Maschine irgend ein System von Körpern, welches periodisch immer in *denselben* Zustand zurückkehrt, also ein System, welches während jeder Periode einen sogenannten Kreisprocess durchläuft. Wir können daher unser Princip (9.), falls wir den Zeitraum einer einzelnen Periode ins Auge fassen, auch so ausdrücken: Es ist unmöglich während eines gegebenen Zeitraumes Wärme aus einer tieferen Quelle in eine höhere zu transportiren ohne Aufwand von Arbeit und vermittelst eines Systems von Körpern, welches zu Ende des Zeitraumes wieder genau denselben Zustand besitzen soll, wie zu Anfang. Etwas kürzer werden wir daher das Princip auch so formuliren können: *Es ist unmöglich Wärme aus einer tieferen Quelle in eine höhere zu transportiren ohne Aufwand von Arbeit und ohne Erzeugung irgend welcher Zustandsänderungen***). Dies aber ist diejenige Form, in welcher das Princip von *Clausius*

---

*) Von *Clausius* vorgetragen in der Berl. Akad. Febr. 1850.

**) Wenn wir sagen: „*ohne* Aufwand von Arbeit und *ohne* Erzeugung irgend welcher Aenderungen", so ist der eine Zusatz ebenso wesentlich als der andere. Um solches durch einige Beispiele deutlich zu machen, wollen wir die *tiefere* Wärmequelle mit Θ_0, die *höhere* mit Θ_1 bezeichnen, und das zur Disposition stehende System von Körpern uns dargestellt denken durch ein gegebenes *Gasquantum M*.

Erstes Beispiel. — Wir können alsdann Wärme von Θ_0 nach Θ_1 transportiren, indem wir dieses Gas *M*, unter abwechselnder Berührung mit Θ_0 und Θ_1, einen inversen *Carnot*'schen Kreisprocess durchlaufen lassen. Hiebei ist [wie wir früher (pg. 68) gesehen haben] die Aufwendung einer gewissen Arbeit erforderlich, welche dem Gase während jenes Processes von Aussen zuzuführen ist. Demnach können wir also

selber ausgeprochen wurde bei seiner ersten Publication über diesen Gegenstand (Clausius I, pg. 50). Etwas später wurde das Princip alsdann von *Clausius* noch kürzer formulirt, indem er sagte: *Die Wärme kann nicht von selbst aus einer tieferen in eine höhere Quelle übergehen;* (Clausius I, pg. 134).

Das Thomson'sche Princip, vom Jahre 1851*). — Sind zwei Wärmequellen Θ_0 und Θ_1 gegeben von verschiedenen Temperaturen:

$$t_0 < t_1,$$

und lässt man nun irgend ein Gas, unter abwechselnder Berührung mit Θ_0 und Θ_1, einen *Carnot*'schen Kreisprocess durchlaufen, so wird hiebei (vgl. pg. 66) ein Theil der in der *höheren* Quelle Θ_1 enthaltenen Wärme in Arbeit verwandelt, während gleichzeitig ein anderer Theil dieser Wärme nach Θ_0 abfliesst. Durch aufeinander folgende Wiederholungen dieses Kreisprocesses können wir daher aus Θ_1 beliebig viele Arbeit gewinnnen, während gleichzeitig mehr und mehr Wärme nach Θ_0 übergeht. Wir können also gewissermassen das natürliche Bestreben der Wärme, von der höheren zur tieferen Quelle überzugehen, benutzen, um aus der *höheren* Quelle Θ_1 beliebig viele Arbeit zu gewinnen. — Hingegen scheint kein Mittel vorhanden, um auch aus der *tieferen* Quelle Θ_0 beliebig

---

einen Wärmetransport von Θ_0 nach Θ_1 bewerkstelligen *ohne Erzeugung einer Zustandsänderung, jedoch unter Aufwendung einer gewissen Arbeit.*

Zweites Beispiel. — Bezeichnen wir den Zeitraum des eben ausgeführten inversen *Carnot*'schen Kreisprocesses mit $t^{(0)} \dots t^{(1)}$, und denken wir uns das Gas *M* im Augenblick $t^{(1)}$ mit einer adiathermanen Hülle umkleidet, so können wir nun dieses Gas während des Zeitraums $t^{(1)} \dots t^{(2)}$ unter Hebung einer allmählig verringerten Belastung soweit sich expandiren lassen, bis die demselben während des ersten Zeitraums zugeführte Arbeit, im Laufe des letzteren wieder abgegeben ist. Durch beide Processe zusammengenommen haben wir alsdann eine gewisse Wärmemenge von Θ_0 nach Θ_1 transportirt, *ohne* Aufwand von Arbeit, jedoch auf Kosten einer gewissen Zustandsänderung; denn das Gas *M* hat nach Ablauf der beiden Processe, d. i. im Augenblick $t^{(2)}$ offenbar eine geringere Spannung und auch eine geringere Temperatur als zu Anfang, im Augenblick $t^{(0)}$. Somit können wir also einen Wärmetransport von Θ_0 nach Θ_1 bewerkstelligen *ohne Aufwand von Arbeit, jedoch unter Hervorrufung einer gewissen Zustandsänderung.*

*) *Thomson*: Transactions of the Royal Society of Edingburgh. 17. March 1851. Vol. XX, pg. 265.

viele Arbeit zu gewinnen, — es sei denn, dass eine dritte *noch tiefere* Quelle zur Verfügung steht. An diese Betrachtungen schliesst sich das von *Thomson* aufgestellte Axiom oder Princip, welches folgendermassen formulirt werden mag:

(10.) *Sind beliebig viele constante Wärmequellen von verschiedenen Temperaturen gegeben, so ist es unmöglich, eine periodisch functionirende Maschine zu construiren, vermittelst deren man aus der tiefsten Quelle unendlich viele Arbeit gewinnen kann.*

Dabei verstehen wir (ebenso wie früher) unter einer periodisch functionirenden Maschine irgend ein System von Körpern, welches periodisch immer wieder in *denselben* Zustand zurückkehrt. Demgemäss können wir unser Princip (10.), falls wir den Zeitraum einer einzelnen Periode ins Auge fassen, auch so ausdrücken: Es ist unmöglich, während eines gegebenen Zeitraums Arbeit zu gewinnen aus der *tiefsten* Quelle vermittelst eines Systems von Körpern, welches zu Ende des Zeitraums genau denselben Zustand wieder annehmen soll, den es zu Anfang hatte. Etwas kürzer endlich können wir auch so uns ausdrücken: *Es ist unmöglich, Arbeit zu gewinnen aus der tiefsten Quelle ohne Erzeugung irgend welcher Zustandsänderungen**).

Bemerkung. Selbstverständlich ist in den Principien (9.) und (10.) unter *constanter* Wärmequelle eine Wärmequelle von constanter Temperatur zu verstehen. Dabei kann dahingestellt bleiben, ob dieses Constantbleiben der Temperatur eine Folge der unendlichen Grösse der Quelle, oder die Folge

---

*) Dieser Zusatz: „ohne Erzeugung irgend welcher Zustandsänderung" ist durchaus nothwendig. Um solches an einem Beispiele zu zeigen, wollen wir die *tiefste* der gegebenen Wärmequellen mit Θ_0 bezeichnen, und ein System von Körpern benutzen, welches dargestellt ist durch die Theilchen eines gegebenen Gases M.

Beispiel. — Wir wollen uns das Gas M mit der Quelle Θ_0 in Berührung denken, und im Gleichgewicht unter einer gegebenen Belastung. Verringern wir nun diese Belastung mehr und mehr, so wird das Gas sich allmählig expandiren, mithin Arbeit leisten, dabei aber in Zustände gerathen, deren Spannung kleiner und kleiner wird. Wir können also in der That *aus der tiefsten Quelle* Θ_0 *Arbeit gewinnen*, *jedoch unter Hervorrufung einer gewissen Zustandsänderung.*

eines mit der Quelle verbundenen Regulirapparates ist. Letztern Falls müsste dieser Regulirapparat von solcher Beschaffenheit gedacht werden, dass jede minimale Temperaturänderung der Quelle durch geeignete Zuführung, resp. Entziehung von Wärme augenblicklich wieder ausgeglichen wird.

Historisches. *Thomson* selber formulirte im Jahre 1851 sein Princip folgendermassen (l. c. pg. 265): *It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects;* wobei aber zu bemerken ist, dass *Thomson* ausdrücklich voranschickt (l. c. pg. 263), er wolle unter *mechanical effect* stets nur diejenige Arbeit verstehen, welche durch einen *Kreis*process oder durch irgend welche Anzahl aufeinander folgender *Kreis*processe gewonnen wird. — *Thomson* fügt hinzu (l. c. pg. 265): Wenn man sein Princip leugnen wollte und zwar leugnen wollte für alle Temperaturen, so würde daraus folgen, *that a self-acting machine might be set to work and produce mechanical effect by cooling the sea or earth, with no limit but the total loss of heat from the earth and sea, or, in reality, from the whole material world.*

§ 31.

Ableitung des Carnot'schen Satzes.

Es seien gegeben zwei constante Wärmequellen Θ_0, Θ_1 von den Temperaturen t_0, t_1; und zwar sei:

(11.) $$t_0 < t_1;$$

ferner sei gegeben ein mechanisches System Σ. Unter Anwendung dieser calorischen und mechanischen Hülfsmittel wollen wir nun zwei beliebig gegebene Substanzen M, M' zuerst die eine, sodann die andere einen *Carnot*'schen Kreisprocess durchlaufen lassen, und die betreffenden ökonomischen Coefficienten ζ, ζ' einer näheren Untersuchung unterwerfen.

Diese *Carnot*'schen Processe mögen stattfinden zwischen den gegebenen Temperaturen (11.), im Uebrigen aber *ad libitum* gewählt sein, und etwa bezeichnet werden: der eine (M betreffend) mit $ABCDA$ (Fig. 22), der andere (M' betreffend) mit $A'B'C'D'A'$.

Sollte (durch irgend welche Methode) zwischen den ökonomischen Coefficienten ζ und ζ' dieser beiden Processe die Relation erweisbar sein:

$$\frac{1}{\zeta} \geqq \frac{1}{\zeta'} \tag{12. x}$$

ist, so würde offenbar, weil über M und M' keinerlei Voraussetzungen gemacht sind, (durch Anwendung derselben Methode) auch bewiesen werden können, dass umgekehrt

$$\frac{1}{\zeta'} \geqq \frac{1}{\zeta} \tag{12. y}$$

sei; woraus dann folgen würde:

$$\zeta = \zeta'. \tag{12. z}$$

Diese Bemerkung vorangeschickt, wollen wir nun die Werthe von ζ und ζ' näher zu bestimmen suchen*). — Unterwerfen wir, mit Hülfe von Θ_0, Θ_1, Σ, die Substanz M dem *Carnot*'schen Kreisprocess $ABCDA$ (Fig. 22), so ergiebt sich aus dem Princip der Energie (6.) sofort:

Fig. 22.

$$0 = S_{ABCDA} + \mathfrak{A}\, Q_{ABCDA}\,. \tag{13.}$$

Der erste Term rechter Hand ist aber nach (4.) $= -\,\Phi$, wo Φ den Flächeninhalt des Parallelogramms $ABCDA$ vorstellt; folglich ist der zweite Term $= +\,\Phi$. Somit erhält man:

$$\begin{aligned} S_{ABCDA} &= -\,\Phi\,, \\ \mathfrak{A}\, Q_{ABCDA} &= +\,\Phi\,. \end{aligned} \tag{14.}$$

Diese Relationen können, weil BC und DA calorische Curven, mithin Q_{BC} und Q_{DA} Null sind, auch so geschrieben werden:

$$\begin{aligned} S_{ABCDA} &= -\,\Phi\,, \\ \mathfrak{A}\, Q_{AB} + \mathfrak{A}\, Q_{CD} &= +\,\Phi\,, \end{aligned} \tag{15.}$$

oder mit Einführung einer neuen unbekannten Grösse Ω auch so:

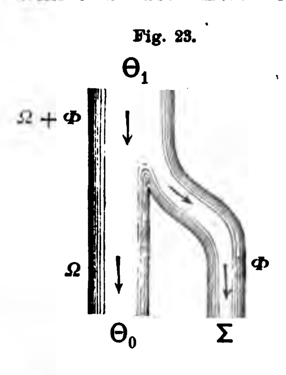
$$S_{ABCDA} = -\,\Phi\,, \qquad \begin{aligned} \mathfrak{A}\, Q_{AB} &= \Omega + \Phi\,, \\ \mathfrak{A}\, Q_{CD} &= -\,\Omega\,. \end{aligned} \tag{16.}$$

---

*) Es wird dabei nöthig sein, neben der Fig. 22, welche den Kreisprocess $ABCDA$ der Substanz M darstellt, noch eine *zweite* Figur sich vorzustellen, welche in ähnlicher Weise den Kreisprocess $A'B'C'D'A'$ der Substanz M' veranschaulicht. Da beide Processe bewerkstelligt werden sollen mit Hülfe *derselben* Wärmequellen Θ_0, Θ_1, so sind in beiden Figuren die Parameter t_0, t_1 *ein und dieselben.*

Aus diesen Formeln ist ersichtlich, dass während der Zeit AB ein Wärmeübergang $\Omega + \Phi$ aus Θ_1 nach M, ferner während der Zeit CD ein Wärmeübergang Ω aus M nach Θ_0 erfolgt, und dass endlich während der ganzen Zeit $ABCDA$ eine Arbeitübertragung Φ von M nach Σ stattfindet; während M selber zu Anfang und zu Ende des Processes $ABCDA$ genau in demselben Zustande sich befindet. Folglich wird das Resultat dieses Processes durch beistehendes Schema (Fig. 23) in erschöpfender Weise dargelegt sein, und der ökonomische Coefficient ζ den Werth haben:

Fig. 23.



$$(17.) \qquad \zeta = \frac{\Phi}{\Omega + \Phi}; \quad \text{woraus folgt:} \quad \frac{\Omega}{\Phi} = \frac{1 - \zeta}{\zeta}.$$

All' diese Betrachtungen sind identisch mit denen, die früher beim Kreisprocess eines *Gases* ausführlicher dargelegt wurden (pg. 60—67), nur mit dem Unterschiede, dass die Grösse Ω damals eine gewisse *geometrische* Bedeutung hatte, hier aber *nicht**).

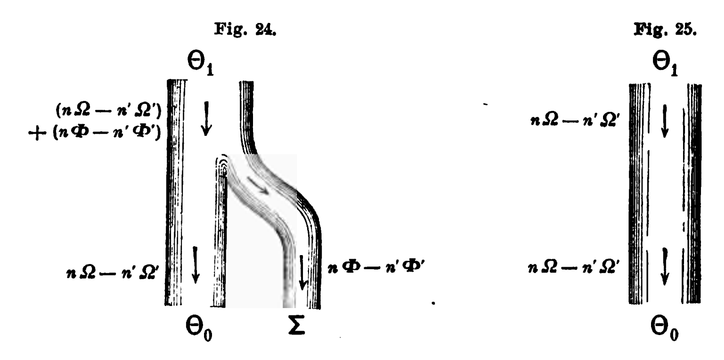
Wenn wir nun andererseits, ebenfalls mit Hülfe von Θ_0, Θ_1, Σ, die Substanz M' dem Processe $A'B'C'D'A'$ unterwerfen, so ergiebt sich ein mit Fig. 23 völlig analoges Schema, und zugleich die mit (17.) analoge Formel:

$$(18.) \qquad \zeta' = \frac{\Phi'}{\Omega' + \Phi'}; \quad \text{mithin:} \quad \frac{\Omega'}{\Phi'} = \frac{1 - \zeta'}{\zeta'}.$$

Um unser eigentliches Ziel zu erreichen, *combiniren* wir die beiden Processe, oder vielmehr den einen mit dem *inversen* des andern, indem wir die Substanz M n mal hintereinander dem Process $ABCDA$, und sodann die Substanz M' n' mal hintereinander dem Process $A'D'C'B'A'$ unterwerfen. Die Resultate dieses *combinirten* Processes werden alsdann dargestellt sein durch das Schema (Fig. 24), wo die den ein-

*) Φ ist (als Flächeninhalt des Parallelogramms $ABCDA$) stets positiv. Ob aber Ω hier, bei Betrachtung einer *beliebigen* Substanz M, ebenfalls stets positiv sei, muss dahingestellt bleiben.

zelnen Uebergängen beigefügten Quantitäten positiv, auch negativ sein können. Ist z. B. $n\Omega - n'\Omega' =$ pos., etwa $= + q$, so haben wir einen Wärmeübergang von der Grösse q in der Richtung des gezeichneten Pfeiles; ist hingegen $n\Omega - n'\Omega' =$ neg., etwa $= - q$, so haben wir einen Wärmeübergang von der Grösse q in der dem Pfeil entgegengesetzten Richtung.



Lassen wir nun die noch disponiblen ganzen Zahlen n, n' der Relation entsprechen:

$$(19.) \qquad n\Phi = n'\Phi',$$

so verschwindet in dem Schema (Fig. 24) die nach Σ gehende Abzweigung. Das Schema nimmt daher in diesem Falle eine bedeutend einfachere Gestalt an (Fig. 25), und repräsentirt also einen zwischen Θ_0 und Θ_1 stattfindenden Wärmeübergang, welcher *ab*steigend, Null, oder *auf*steigend sein wird, je nachdem $n\Omega - n'\Omega'$ positiv, Null oder negativ ist.

Denkt man sich also n, n' so gewählt, dass der Relation (19.) entsprochen wird, so kann man mit Hülfe des combinirten Processes den Wärmetransport $n\Omega - n'\Omega'$ aus der einen in die andere Quelle bewerkstelligen, ohne dabei aus dem Systeme Σ Arbeit zu entnehmen. Denkt man sich ferner durch passende Einrichtungen dafür gesorgt, dass dieser combinirte Process mit Bequemlichkeit beliebig oft wiederholt werden kann, so ist man im Besitz einer (aus den Substanzen M, M' bestehenden) periodisch functionirenden Maschine, vermittelst deren ohne Aufwand von Arbeit beliebig viel Wärme aus der einen in die andere Quelle transportirt werden kann.

Dieser Transport aber würde, dem *Clausius*'schen Princip (9.) widersprechend, von der *tieferen* zur *höheren* Quelle stattfinden, falls $n\Omega - n'\Omega'$ einen negativen Werth hätte. Somit schliessen wir aus jenem Princip, dass $n\Omega - n'\Omega'$ *niemals* einen negativen Werth besitzen kann, dass mithin

$$n\Omega \geqq n'\Omega' \tag{20.}$$

ist. Hieraus folgt mit Rücksicht auf die für n, n' festgesetzte Relation (19.) sofort*):

$$\frac{\Omega}{\Phi} \geqq \frac{\Omega'}{\Phi'}; \tag{21.}$$

und diese Relation kann mit Hinblick auf (17.), (18.) offenbar auch so geschrieben werden:

$$\frac{1-\xi}{\xi} \geqq \frac{1-\xi'}{\xi'} \tag{22.}$$

oder auch so:

$$\frac{1}{\xi} \geqq \frac{1}{\xi'}; \tag{23.}$$

und hieraus endlich folgt mit Rücksicht auf die vorangeschickten Bemerkungen (12. x, y, z) sofort, dass

$$\xi = \xi' \tag{24. a}$$

ist. — *Dies ist der Carnot'sche Satz.*

Uebrigens kann man die Formel (24. a) mit Rücksicht auf (17.), (18.) auch so schreiben:

$$\frac{\Phi}{\Omega + \Phi} = \frac{\Phi'}{\Omega' + \Phi'}, \tag{24. b}$$

oder falls man 1 auf beiden Seiten subtrahirt, auch so:

$$\frac{\Omega}{\Omega + \Phi} = \frac{\Omega'}{\Omega' + \Phi'}, \tag{24. c}$$

oder endlich mit Rücksicht auf (16.) auch so:

$$\frac{Q_{DC}}{Q_{AB}} = \frac{Q_{D'C'}}{Q_{A'B'}}. \tag{24. d}$$

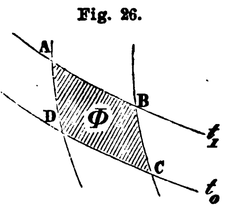
Diese Formeln (24. a, b, c, d) *gelten*, wie aus ihrer Ableitung hervorgeht, *für zwei beliebige Substanzen M und M', die irgend welchen Carnot'schen Kreisprocessen ABCDA und*

*) Obwohl nämlich die Vorzeichen von Ω, Ω' zweifelhaft sind, so ergiebt sich dennoch die Relation (21.) aus (19.), (20.) in aller Strenge, weil die Grössen Φ, Φ' *stets positiv* sind (vgl. die Note pg. 86).

$A'B'C'D'A'$ unterworfen werden, jedoch unter der Voraussetzung, dass beide Processe zwischen denselben Temperaturen liegen.

Denn bei unsern Betrachtungen war stets vorausgesetzt, dass beide Processe $ABCDA$ und $A'B'C'D'A'$ bewerkstelligt würden mit Hülfe *derselben* Wärmequellen Θ_0, Θ_1; und hieraus folgt, dass die erhaltenen Resultate nur dann gültig sind, wenn beide Processe zwischen *denselben* Temperaturcurven (t_0), (t_1) liegen. Diese Bedingung aber ist die einzige, an welche die Gültigkeit jener Formeln (24. a, b, c, d) geknüpft ist. Es können daher die Substanzen M, M' *beliebig* gegeben sein, und die die Kreisprocesse begrenzenden calorischen Curven *beliebig* gewählt werden, — stets wird

Fig. 26.



$$\zeta = \zeta'$$

sein, falls nur die begrenzenden Temperaturcurven bei beiden Processen *dieselben* sind. Mit andern Worten:

(26.) *Der ökonomische Coefficient ζ eines Carnot'schen Kreisprocesses ist unabhängig von der Natur der betrachteten Substanz, sowie auch von der Wahl der den Process begrenzenden calorischen Curven; er kann nur abhängen von den beiden Temperaturgrenzen t_0, t_1, zwischen welchen der Process stattfindet. Folglich ist*

$$\zeta = F(t_0, t_1),$$

wo F eine universelle Function vorstellt, d. i. eine Function, die für alle Substanzen dieselbe ist).*

---

*) Diese Function ist leicht bestimmbar. Denn für Gase wurde gefunden (pg. 67):

$$\zeta = \frac{t_1 - t_0}{a + t_1},$$

folglich ist auch für *jede andere Substanz*:

$$\zeta = \frac{t_1 - t_0}{a + t_1}.$$

Doch ist, wie früher betont wurde (pg. 25), die für Gase entwickelte Theorie nur eine approximative oder (was auf dasselbe hinauskommt)

Dieser wichtige Satz (26.) kann mit Recht der *Carnot*'sche Satz genannt werden; denn er ist in der That schon im Jahre 1824 in *Carnot's* bahnbrechender Schrift (Refl. pg. 38) mit folgenden Worten ausgesprochen worden: *La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agens mis en oeuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique.* — Hingegen sind die Betrachtungen, durch welche *Carnot* zu diesem Satz gelangte, vom gegenwärtigen Standpunct der Wissenschaft aus als unzulässig zu bezeichnen; denn jenen Betrachtungen lag die Idee zu Grunde, die Wärme sei ein Fluidum, welches Arbeit leisten könne durch die blosse Vehemenz seines Ueberganges von der höheren zur tieferen Quelle, ohne dabei in seiner Quantität eine Verminderung zu erleiden*).

§ 32.

Andere Ableitung des Carnot'schen Satzes.

Es soll gegenwärtig zur Ableitung dieses Satzes nicht das *Clausius*'sche, sondern das *Thomson*'sche Princip benutzt werden.

Wir behalten die Vorstellungen und Bezeichnungen des vorhergehenden §. vollständig bei. Lassen wir unter Anwendung von Θ_0, Θ_1, Σ die Substanz M den Kreisprocess $ABCDA$ $n$mal und die Substanz M' den Kreisprocess $A'D'C'B'A'$ n'mal durchlaufen, so erhalten wir, wie damals gezeigt wurde, den durch beistehendes Schema (Fig. 27) angedeuteten *combinirten Process.* Ueber die noch disponiblen ganzen Zahlen n, n' mag nun aber gegenwärtig in anderer Weise als damals verfügt werden, nämlich so, dass

$$n(\Omega + \Phi) = n'(\Omega' + \Phi') \tag{27.}$$

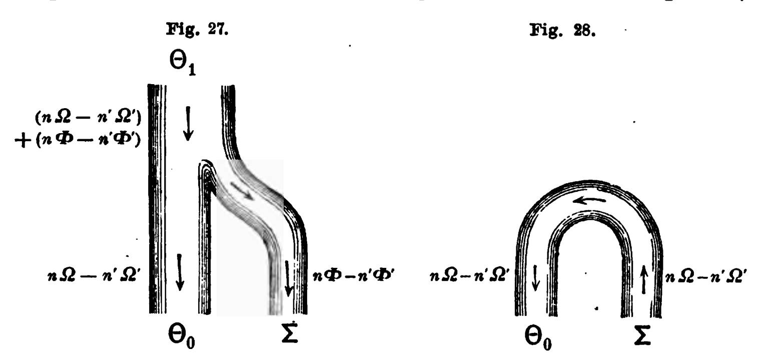
wird. Das Schema (Fig. 27) reducirt sich alsdann auf ein einfacheres Schema (Fig. 28), in welchem nur noch ein einziger

---

nur innerhalb gewisser Grenzen als hinreichend streng zu betrachten; und dieser Uebelstand überträgt sich natürlich auf die eben bewerkstelligte Bestimmung der universellen Function $F(t_0, t_1)$.

*) In der That spricht *Carnot* (Refl. pg. 28) von einer *chute du calorique,* und vergleicht dieselbe mit einer *chute d'eau.*

unverzweigter Uebergang von Σ nach Θ_0 (oder umgekehrt von Θ_0 nach Σ) zu bemerken ist. Die diesem Uebergange beigesetzte Grösse $n\Omega - n'\Omega'$ repräsentirt, falls sie positiv,



etwa $= q$ ist, ein Arbeitquantum q, welches von Σ abgegeben wird, und (unterwegs in Wärme verwandelt) nach Θ_0 gelangt; und repräsentirt andererseits, falls sie *negativ*, etwa $= -q$ ist, ein Wärmequantum q, welches von Θ_0 abgegeben wird, und (unterwegs in Arbeit umgesetzt) nach Σ gelangt.

Wäre also $n\Omega - n'\Omega'$ *negativ*, so würde man durch unendlich ofte Wiederholung des combinirten Processes beliebig viele Arbeit aus Θ_0 nach Σ schaffen können. Mit andern Worten: Man würde alsdann eine (aus den Substanzen M und M' bestehende) periodisch functionirende Maschine haben, vermittelst deren man aus der *tiefsten* der zur Disposition stehenden Wärmequellen beliebig viele Arbeit gewinnen könnte. Das aber widerspricht dem *Thomson*'schen Princip (10.). Folglich kann $n\Omega - n'\Omega'$ niemals einen negativen Werth haben; es ist also:

$$(28.) \qquad n\Omega \geqq n'\Omega'.$$

Aus (27.) und (28.) folgt durch Subtraction:

$$(29.) \qquad n\Phi \leqq n'\Phi',$$

und sodann aus (28.), (29.) durch Division*):

$$(30.) \qquad \frac{\Omega}{\Phi} \geqq \frac{\Omega'}{\Phi'}.$$

*) Die Ableitung der Formeln (29.), (30.) aus (27.), (28.) ist trotz der zweifelhaften Vorzeichen von Ω, Ω' eine völlig strenge, weil Φ, Φ' stets *positiv* sind (vgl. die Note pag. 86).

Diese Formel kann mit Rücksicht auf (17.), (18.) auch so geschrieben werden:

$$(31.)\qquad \frac{1-\zeta}{\zeta} \geqq \frac{1-\zeta'}{\zeta'},$$

oder auch so:

$$(32.)\qquad \frac{1}{\zeta} \geqq \frac{1}{\zeta'},$$

und führt also mit Rücksicht auf eine frühere Bemerkung (12. x, y, z) zu dem Resultat, dass

$$(33.)\qquad \zeta = \zeta'$$

ist. *Dies aber ist der Carnot'sche Satz.*

§ 33.

Anwendung des Carnot'schen Satzes zur näheren Bestimmung der allgemeinen Formeln.

Sind M und M' beliebige Substanzen, und wird jede derselben einem *Carnot*'schen Kreisprocess zwischen *denselben* Temperaturen t_0, t_1 unterworfen, so gilt, falls man diese Processe mit $ABCDA$ und $A'B'C'D'A'$ (vgl. Fig. 29) bezeichnet*), nach dem *Carnot*'schen Satz (pag. 88) die Formel:

$$(34.)\qquad \frac{Q_{DC}}{Q_{AB}} = \frac{Q_{D'C'}}{Q_{A'B'}}.$$

Die einzige Bedingung, an welche diese Gleichung gebunden ist, besteht darin, dass die Parameter der die beiden Parallelogramme $ABCD$ und $A'B'C'D'$ begrenzenden Temperaturcurven *dieselben* Werthe t_0, t_1 haben müssen; während die Parameter der vier calorischen Curven AD, BC, $A'D'$, $B'C'$ *beliebig* gewählt sein dürfen [vgl. pag. 88, 89].

Fig. 29.

Wir können also z. B., falls es uns beliebt, für AD, BC zwei einander *unendlich nahe* Curven nehmen, und gleichzeitig etwa für $A'D'$, $B'C'$ zwei *sehr weit* von einander entfernte Curven wählen.

*) Man hat sich neben der Fig. 29 noch eine *zweite* Fig. vorzustellen, welche in ähnlicher Weise das Parallelogramm $A'B'C'D'$ zur Anschauung bringt.

Es sei nun M eine *beliebige Substanz*, hingegen M' ein *Gas*. Alsdann werden die in (34.) enthaltenen Wärmemengen darstellbar sein durch:

$$Q_{DC} = \int_D^C f(t_0, u)\, du, \qquad Q_{D'C'} = (a + t_0) \int_{D'}^{C'} dU,$$

$$Q_{AB} = \int_A^B f(t_1, u)\, du, \text{ (vgl. pg. 80)} \qquad Q_{A'B'} = (a + t_1) \int_{A'}^{B'} dU, \text{ (vgl. pg. 54)}$$

oder, falls man die Parameter von AD, BC mit $u = \alpha$, $u = \beta$, andererseits die Parameter von $A'D'$, $B'C'$ mit $U = \mathsf{A}$, $U = \mathsf{B}$ bezeichnet, auch so:

$$Q_{DC} = \int_\alpha^\beta f(t_0, u)\, du, \qquad Q_{D'C'} = (a + t_0)(\mathsf{B} - \mathsf{A}),$$

$$Q_{AB} = \int_\alpha^\beta f(t_1, u)\, du, \qquad Q_{A'B'} = (a + t_1)(\mathsf{B} - \mathsf{A});$$

hier repräsentirt f eine der Substanz M angehörige unbekannte Function. Substituirt man diese Werthe in (34.), so folgt:

$$\frac{\int_\alpha^\beta f(t_0, u)\, du}{\int_\alpha^\beta f(t_1, u)\, du} = \frac{a + t_0}{a + t_1}.$$

Werden insbesondere den Parametern α und β zwei einander unendlich nahe liegende Werthe zuertheilt, etwa die Werthe:

$$\alpha = u,$$
$$\beta = u + du,$$

so resultirt die einfachere Formel:

$$\frac{f(t_0, u)\, du}{f(t_1, u)\, du} = \frac{a + t_0}{a + t_1},$$

aus welcher folgt:

$$\frac{f(t_0, u)}{a + t_0} = \frac{f(t_1, u)}{a + t_1}. \tag{35.}$$

Diese mit der Constante a und den drei *willkührlichen* Grössen t_0, t_1, u behaftete Formel kann dienen zur näheren Bestimmung der unbekannten Function f. Sie zeigt zunächst, dass der Ausdruck

$$\frac{f(t, u)}{a + t}$$

für $t = t_0$ und $t = t_1$ denselben Werth hat, dass er also von t unabhängig, mithin nur eine Function von u ist. Solches mag angedeutet werden, indem wir schreiben:

$$\frac{f(t, u)}{a + t} = \varphi(u).$$

Hieraus folgt:

$$f(t, u) = (a + t)\varphi(u), \tag{36.}$$

d. h.

die unbekannte Function $f(t, u)$ ist das Product zweier Functionen, von denen die eine nur t, die andere nur u enthält. Die erstere dieser beiden Functionen ist $a + t$, die letztere hingegen unbekannt.

Aus (36.) folgt mit Rücksicht auf (7.):

$$\bar{d}Q = f(t, u)du = (a + t)\varphi(u)du,$$

oder falls man $\int \varphi(u)\,du = \chi(u)$ setzt:

$$\bar{d}Q = (a + t)d\chi(u). \tag{37.}$$

Es kommt auf dasselbe hinaus, ob man u selber, oder irgend welche Function von u, z. B. die Function $U = \chi(u)$ als Parameter der calorischen Curven ansieht (vgl. pg. 33). Thut man letzteres, und betrachtet man also t und $U = \chi(u)$ als die Parameter der Temperatur- und calorischen Curven, so führt die Formel (37.) zu folgendem Satz:

Die Wärmemenge $\bar{d}Q$, welche einer gegebenen Substanz von Aussen zuzuführen ist, wenn sie aus dem Zustande (t, U) in irgend einen benachbarten Zustand $(t + dt, U + dU)$ übergehen soll, hat den Werth:

$$\bar{d}Q = (a + t)dU, \tag{38.}$$

oder kürzer ausgedrückt: *Jene Wärmemenge ist gleich der sogenannten absoluten Temperatur, multiplicirt mit dem Zuwachs des Parameters der calorischen Curven.*

§ 34.

Weitere Consequenzen des Carnot'schen Satzes.

Bringt man den Satz (38.) in Anwendung auf den *Carnot*'schen Kreisprocess $ABCDA$ (Fig. 29), so erhält man:

$$Q_{AB} = \int_A^B \partial Q = \int_A^B (a + t_1) d U = (a + t_1) \int_A^B d U,$$

$$Q_{DC} = \int_D^C \partial Q = \int_D^C (a + t_0) d U = (a + t_0) \int_D^C d U,$$

oder falls man die Parameter der calorischen Curven AD, BC respective mit $U = \mathsf{A}$, $U = \mathsf{B}$ bezeichnet:

$$Q_{AB} = (a + t_1)(\mathsf{B} - \mathsf{A}),$$
$$Q_{CD} = (a + t_0)(\mathsf{B} - \mathsf{A});$$

hieraus folgt:

(39. α) $$\frac{Q_{AB}}{Q_{DC}} = \frac{a + t_1}{a + t_0}.$$

Nun repräsentirt Q_{AB} diejenige Wärme, welche die betrachtete Substanz während ihrer Expansion AB aus der Quelle Θ_1 *entnimmt* (vgl. die Fig. 29), und Q_{CD} diejenige, welche die Substanz während ihrer Compression CD aus der Quelle Θ_0 *entnimmt;* folglich wird $Q_{DC} = - Q_{CD}$ zu bezeichnen sein als diejenige Wärme, welche die Substanz während jener Compression an Θ_0 *abgiebt.* Die Formel (39. α) führt daher, weil $a + t_0$, $a + t_1$ die sogenannten *absoluten Temperaturen* sind, zu folgendem Satz:

(39. β) *Lässt man eine beliebige Substanz M ein und denselben Carnot'schen Kreisprocess beliebig oft durchlaufen, indem man sie alternirend mit zwei constanten Wärmequellen in Berührung bringt, so werden die Wärmequanta, welche die Substanz abwechselnd aus der einen Quelle entnimmt und in die andere abgiebt, zu einander sich ebenso verhalten wie die absoluten Temperaturen der beiden Quellen.*

Leicht lässt sich übrigens noch ein viel allgemeinerer Satz ableiten. Aus (38.) folgt nämlich:

$$\frac{\partial Q}{a + t} = d U.$$

Lässt man nun die betrachtete Substanz M einen ganz *beliebigen* Kreisprocess durchlaufen, der also in der vp Ebene dargestellt sein wird durch eine *beliebige* geschlossene Curve, so ergiebt sich, falls man die vorstehende Formel über alle Elemente dieser Curve integrirt:

(40. α) $$\int \frac{dQ}{a+t} = 0;$$

und hieraus folgt der schon von *Clausius* (I, pg. 147) betonte Satz:

(40. β) *Lässt man eine gegebene Substanz M irgend welchen Kreisprocess durchlaufen, so wird die Summe aller ihr dabei zuzuführenden unendlich kleinen Wärmequantitäten, jede dividirt durch die augenblicklich vorhandene absolute Temperatur, gleich Null sein.*

Dass dieser Satz (40. α, β) in der That den vorhergehenden (39. α, β) als speciellen Fall enthält, erkennt man leicht.

§ 35.

Ueber Definition und Messung der Temperatur*).

Es seien $\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \ldots$ gegebene constante Wärmequellen, und zwar sei insbesondere Θ_0 *schmelzendes Eis unter dem Druck von* 760 *Mill.*, und Θ_1 *siedendes Wasser ebenfalls unter dem Druck von* 760 *Mill.* — Wir stellen uns die Aufgabe, die Temperaturen dieser Wärmequellen numerisch auszudrücken.

Nach den üblichen Festsetzungen haben die *Celsius*'schen Temperaturen t_0, t_1 und die absoluten Temperaturen T_0, T_1 von Θ_0, Θ_1 die Werthe:

$$t_0 = 0, \qquad T_0 = a + t_0 = a,$$
$$t_1 = 100, \qquad T_1 = a + t_1 = a + 100;$$

woraus folgt:

$$t_1 - t_0 = 100, \qquad T_1 - T_0 = 100.$$

Von all' diesen Festsetzungen wollen wir im Folgenden nur die *eine* benutzen, dass die Differenz der sogenannten Fundamentalpunkte

(41.) $$T_1 - T_0 = 100$$

sein solle. Es handelt sich alsdann theils um die numerische Bestimmung von T_0, T_1 selber, theils um die numerische

*) Dieser §. kann überschlagen werden ohne Nachtheil für das Verständniss des Nachfolgenden.

Bestimmung derjenigen Temperaturen $T_2, T_3, T_4, \ldots$, welche die übrigen gegebenen Quellen $\Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \ldots$ besitzen. Wir können diese Aufgabe lösen durch Anwendung eines Gases.

Bestimmung der Temperatur auf Grund der Ausdehnung eines gegebenen Gases. — Bei einem Gase stehen die absolute Temperatur T, das Volumen v und die Spannung p, nach dem *Mariotte-GayLussac*'schen Gesetz (pg. 27), in folgender Beziehung zu einander:

$$T = \frac{vp}{MR},$$

wo R eine dem gegebenen Gase eigenthümliche Constante vorstellt, und M sein Gewicht bezeichnet.

(42.) *Erwärmt man also ein gegebenes Gas bei constanter Spannung, so erhält man Zustände, in denen die* a b s o l u t e n T e m p e r a t u r e n *wie die Volumina sich verhalten.*

Denken wir uns also diejenigen Volumina $v_0, v_1, v_2, v_3, \ldots$ gemessen, welche das Gas annimmt, sobald dasselbe bei constant erhaltener Spannung successive mit $\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \ldots$ in Berührung gesetzt wird, so haben wir:

$$(\alpha.) \quad T_0 = kv_0, \quad T_1 = kv_1, \quad T_2 = kv_2, \quad T_3 = kv_3, \ldots .$$

Um den unbekannten Factor k zu ermitteln, benutzen wir die Festsetzung (41.); aus welcher folgt:

$$(\beta.) \qquad k(v_1 - v_0) = 100,$$

mithin:

$$(\gamma.) \qquad k = \frac{100}{v_1 - v_0}.$$

Substituiren wir schliesslich diesen Werth von k in die Formeln $(\alpha.)$, so sind die Temperaturen $T_0, T_1, T_2, T_3, \ldots$ vollständig bestimmt.

Diese auf dem Satze (42.) beruhende Temperaturbestimmung leidet nun aber an dem Uebelstand, dass sie je nach der Natur des benutzten Gases zu verschiedenen Resultaten führt*). Denn das *Mariotte-GayLussac*'sche Gesetz ist, wie

*) Genau genommen würde zu bemerken sein, dass sie nicht nur je nach der Natur des Gases, sondern auch je nach der Grösse der angewendeten constanten Spannung zu verschiedenen Resultaten führt.

schon früher bemerkt wurde, kein völlig strenges, indem die einzelnen Gase bei ihrer Ausdehnung durch die Wärme kleine Abweichungen von einander zeigen. Sind z. B. g, G, zwei Gase von verschiedener Natur, und bezeichnet man für eine gegebene constant bleibende Spannung die Volumina dieser Gase bei zwei verschiedenen Temperaturen respective mit v, V und v', V', so wird die Proportion $v : V = v' : V'$ allerdings approximativ, nicht aber in voller Strenge erfüllt sein.

Nimmt man also n verschiedene Gase, so ergeben sich auf Grund des Satzes (42.) n verschiedene Temperaturscalen, angepasst den individuellen Beschaffenheiten der einzelnen Gase. Um eine von solchen Zufälligkeiten und individuellen Eigenheiten unabhängige Scala zu erlangen, hat *Thomson**) eine von ganz andern Principien ausgehende Methode in Vorschlag gebracht, zu der wir gegenwärtig übergehen wollen.

Bestimmung der Temperatur nach einer universellen Methode, d. i. nach einer Methode, die unabhängig ist von der Natur der angewandten Substanzen. Diese Methode beruht auf einem früher (pg. 95) gefundenen Satz, der so lautet:

(43.) *Lässt man irgend eine Substanz M einen Carnot'schen Kreisprocess beliebig oft durchlaufen, indem man sie alternirend mit zwei constanten Wärmequellen in Berührung bringt, so werden die Wärmequanta, welche die Substanz abwechselnd aus der einen Quelle entnimmt und in die andere abgiebt, zu einander sich ebenso verhalten, wie die absoluten Temperaturen der beiden Quellen.*

Bringen wir diesen Satz in Anwendung auf irgend zwei der gegebenen Wärmequellen $\Theta_0, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \ldots.,$ z. B. auf Θ_k und Θ_i so erhalten wir für die unbekannten Temperaturen T_k und T_i dieser Quellen die Bestimmung:

$$\frac{T_k}{T_i} = \frac{\mathsf{A}}{\mathsf{B}}$$

wo A und B zwei Wärmequanta vorstellen, deren numerische Werthe durch Messung zu bestimmen sind. In solcher Weise

*) *Thomson:* Transactions of the Royal Society of Edinburgh. May 1854.

können wir die gegenseitigen Verhältnisse der Temperaturen $T_0, T_1, T_2, T_3, \ldots$ ermitteln und erhalten also:

$$(\alpha.) \quad T_0 = kN_0, \quad T_1 = kN_1, \quad T_2 = kN_2, \quad T_3 = kN_3, \ldots,$$

wo $N_0, N_1, N_2, N_3, \ldots$ bestimmte Zahlen sind, während k einen noch unbekannten Factor vorstellt. Um diesen letztern zu bestimmen, benutzen wir die Festsetzung (41.), und erhalten alsdann:

$$(\beta.) \qquad k(N_1 - N_0) = 100,$$

mithin:

$$(\gamma.) \qquad k = \frac{100}{N_1 - N_0}.$$

Vielleicht könnte man die Frage erheben, ob die gewünschte Unabhängigkeit von der individuellen Beschaffenheit der angewendeten Substanzen bei dieser letztern Methode wirklich erreicht sei, also die Frage,

> ob die numerische Angabe, welche auf Grund des Satzes (43.) für das Temperaturverhältniss
>
> $$\frac{T_k}{T_i}$$
>
> der gegebenen constanten Wärmequellen Θ_k und Θ_i resultirt, stets *dieselbe* sei, einerlei ob man die Substanz M oder irgend welche andere Substanz M' dem Kreisprocesse unterwirft.

Obwohl nun diese Frage, bei genauerem Hinblick auf unsere früheren Betrachtungen, schon von selber sich erledigt, so dürfte es doch nicht überflüssig sein, das Betreffende hier kurz zu recapituliren.

Lassen wir die Substanz M einen *Carnot*'schen Kreisprocess $ABCDA$ (Fig. 22, pg. 85) durchlaufen, indem wir sie alternirend mit Θ_k und Θ_i in Berührung bringen, so ergiebt sich für das Temperaturverhältniss dieser Quellen der Werth:

$$\frac{T_k}{T_i} = \frac{Q_{AB}}{Q_{DC}}.$$

Lassen wir nun andererseits die Substanz M' ebenfalls einen *Carnot*'schen Kreisprocess $A'B'C'D'A'$ durchlaufen, indem wir sie alternirend mit Θ_k und Θ_i in Berührung bringen, so erhalten wir für jenes Temperaturverhältniss den Werth:



$$\frac{T_k}{T_i} = \frac{Q_{A'B'}}{Q_{D'C'}}.$$

Diese beiden Werthe sind aber nach dem *Carnot*'schen Satz (pg. 88) einander *gleich*.

Die aufgeworfene Frage ist also bejahend zu beantworten, falls man nur den *Carnot*'schen Satz als richtig anerkennt. Der *Carnot*'sche Satz beruht aber seinerseits auf dem Princip der Energie und auf dem *Clausius*'schen oder *Thomson*'schen Princip. Betrachtet man also diese allgemeinen Principien als absolut zuverlässig, so wird in der That die Definition (43.) der gestellten Anforderung vollkommen entsprechen, nämlich Temperaturbestimmungen liefern, die von den individuellen Eigenschaften der angewandten Substanz unabhängig sind.

Schlussbemerkung. — *Jochmann**) hat auf die Grund der Definition (43.) resultirenden Temperaturbestimmungen näher untersucht, und gefunden, dass dieselben gegenüber denjenigen, welche auf Grund der Definition (42.) bei Anwendung atmosphärischer Luft sich ergeben, Abweichungen zeigen, die zwischen den Fundamentalpuncten kleiner als $\frac{1}{20}$ sind.

§ 36.

Weitere Entwicklung der allgemeinen Formeln.

Die von uns für eine beliebige Substanz M gefundenen Formeln (pg. 79, 80) nehmen mit Rücksicht auf den Satz (38.) die Gestalt an:

$$dE = \partial S + \mathfrak{A}\partial Q, \qquad E_B - E_A = S_{AB} + \mathfrak{A}Q_{AB},$$

$$(46.) \qquad \partial S = -p\,dv, \qquad S_{AB} = -\int_A^B p\,dv,$$

$$\partial Q = (a+t)\,dU, \qquad Q_{AB} = +\int_A^B (a+t)\,dU,$$

*) *Jochmann*, Beiträge zur Theorie der Gase. Osterprogramm des Cölnischen Gymnasiums zu Berlin. 1859. p. 11—17.



wo die einzelnen Grössen folgende Bedeutungen haben:

E die innere Energie der Substanz M, und dE der Zuwachs von E während eines Zeitelementes,

$\bar{d}S$, $\bar{d}Q$ die der Substanz während dieses Zeitelementes von Aussen zugeführten Quanta von Arbeit und Wärme,

p, v Spannung und Volumen der Substanz,

$a + t$, U die absolute Temperatur der Substanz und der Parameter ihrer calorischen Curven,

$\mathfrak{A}$ das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit.

Endlich haben $E_B - E_A$, S_{AB}, Q_{AB} für einen beliebig gegebenen endlichen Zeitraum AB dieselben Bedeutungen, welche dE, $\bar{d}S$, $\bar{d}Q$ für ein unendlich kleines Zeitelement besitzen. Dabei ist von Neuem zu bemerken (vgl. pg. 44), *dass die Formeln für $\bar{d}S$, $\bar{d}Q$, S_{AB}, Q_{AB} nur dann gültig sind, wenn die Zustandsänderungen der gegebenen Substanz mit so ausserordentlicher Langsamkeit erfolgen, dass jeder einzelne Zustand als ein Gleichgewichtszustand anzusehen ist.*

Man kann diesen allgemeinen Formeln (46.) etwa noch beifügen die allgemeine Definition der *Wärmecapacität C*, welche sich ausdrückt durch:

$$C = \frac{\bar{d}Q}{dt}, \quad \text{(vgl. pg. 48)} \tag{47. α}$$

oder:

$$\bar{d}Q = C dt. \tag{47. β}$$

Integrirt man die letzte Formel über alle Zeitintervalle einer gegebenen Zustandänderung AB oder (geometrisch ausgedrückt) über alle Elemente einer gegebenen Curve AB, so erhält man:

$$Q_{AB} = \int_A^B C dt; \tag{47. γ}$$

wo aber C nicht nur von der Lage, sondern auch von der Richtung der einzelnen Curvenelemente abhängt, wie wir solches bei einem *Beispiele* (nämlich bei Betrachtung der *Gase*, pg. 49) deutlich erkannt haben. — Endlich lautet die Definition der sogenannten *specifischen Wärme:*

$$\text{Specifische Wärme} = \frac{C}{M}, \quad \text{(vgl. pg. 48)} \tag{47. δ}$$

wo M das Gewicht der betrachteten Substanz vorstellt.

Die weitere Behandlung der allgemeinen Formeln (46.) kann in verschiedener Weise erfolgen, indem man zu inde-

pendenten Variablen entweder (wie bisher) v, p, oder aber irgend zwei *andere* Variable wählt.

Erster Fall: v, p als independente Variable. — Alsdann sind t, U und E als unbekannte Functionen von v, p anzusehen; so dass die aus (46.) entspringende Formel:

$$dE = -p\,dv + \mathfrak{A}(a+t)\,dU$$

ausführlicher so zu schreiben ist:

$$\frac{\partial E}{\partial v}dv + \frac{\partial E}{\partial p}dp = \left(-p + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{\partial v}\right)dv + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{\partial p}dp\,.$$

Hieraus folgt, weil dv, dp völlig *willkührliche* Zuwüchse sind:

$$\frac{\partial E}{\partial v} = -p + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{dv},$$

$$\frac{\partial E}{\partial p} = \qquad + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{\partial p}.$$

Um aus diesen beiden Formeln E zu eliminiren, differenziren wir die erste nach p, die zweite nach v:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial v \partial p} = -1 + \mathfrak{A}\frac{\partial t}{\partial p}\frac{\partial U}{\partial v} + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial p},$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial p \partial v} = \qquad + \mathfrak{A}\frac{\partial t}{\partial v}\frac{\partial U}{\partial p} + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial^2 U}{\partial p \partial v},$$

und erhalten sodann durch Subtraction die von E freie Gleichung:

$$\text{(48. a)} \qquad \frac{1}{\mathfrak{A}} = \frac{\partial t}{\partial p}\frac{\partial U}{\partial v} - \frac{\partial t}{\partial v}\frac{\partial U}{\partial p},$$

eine Gleichung, vermittelst deren man die eine der Functionen t, U bestimmen kann, sobald die andere bekannt ist.

Dividirt man die der Substanz M bei irgend einer Zustandsänderung zugeführte Wärme $\bar{d}Q = (a+t)\,dU$ durch die entstehende Temperaturerhöhung dt, so erhält man die sogenannte *Wärmecapacität* C der Substanz. Es ist also:

$$C = \frac{\bar{d}Q}{dt} = \frac{(a+t)\left(\frac{\partial U}{\partial v}dv + \frac{\partial U}{\partial p}dp\right)}{\frac{\partial t}{\partial v}dv + \frac{\partial t}{\partial p}dp};$$

und hieraus ergeben sich die Wärmecapacitäten für constanten Druck und constantes Volumen, wenn man ein Mal $dp = 0$, das andere Mal $dv = 0$ setzt. Es wird also:

(48. b) $$C_p = \frac{(a+t)\frac{\partial U}{\partial v}}{\frac{\partial t}{\partial v}},$$

(48. c) $$C_v = -\frac{(a+t)\frac{\partial U}{\partial p}}{\frac{\partial t}{\partial p}};$$

hieraus folgt durch Subtraction und mit Rücksicht auf (48. a):

(48. d) $$C_p - C_v = \frac{a+t}{\mathfrak{A}\,\frac{\partial t}{\partial v}\,\frac{\partial t}{\partial p}}.$$

Multiplicirt man andrerseits die Formeln (48. b, c) respective mit $\frac{\partial t}{\partial v}dv$ und $\frac{\partial t}{\partial p}dp$, und addirt, so folgt:

(48. e) $$(a+t)dU = C_p\frac{\partial t}{\partial v}dv + C_v\frac{\partial t}{\partial p}dp.$$

Mithin können die Formeln (46.) auch so geschrieben werden:

(48. f) $$\begin{aligned} dE &= \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q, \\ \bar{d}S &= -p\,dv, \\ \bar{d}Q &= C_p\frac{\partial t}{\partial v}dv + C_v\frac{\partial t}{\partial p}dp. \end{aligned}$$

Beiläufig sei bemerkt, dass aus (48. a, b, c, d) unter Zuziehung des *Mariotte-GayLussac*'schen Gesetzes leicht diejenigen speciellern Formeln entstehen, zu denen wir früher bei den *Gasen* gelangt sind.

Zweiter Fall: v, t **als independente Variable.** — Bei dieser Auffassung wird zur geometrischen Darstellung nicht die vp Ebene, sondern die vt Ebene zu verwenden sein, indem man den Zustand der gegebenen Substanz M als abhängig betrachtet von den Argumenten v, t, geometrisch also darstellt durch einen Punct mit den entsprechenden Coordinaten. Desgleichen sind bei dieser Auffassung p, U und E als unbekannte Functionen von v, t anzusehen; so dass die aus (46.) entspringende Formel:

$$dE = -p\,dv + \mathfrak{A}(a+t)dU$$

ausführlicher so zu schreiben ist:

$$\frac{\partial E}{\partial v}dv + \frac{\partial E}{\partial t}dt = \left(-p + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{\partial v}\right)dv + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{\partial t}dt;$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial E}{\partial v} = - p + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{\partial v},$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \quad + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{\partial t}.$$

Differenzirt man diese beiden Formeln respective nach t und v, so folgt:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial v \partial t} = - \frac{\partial p}{\partial t} + \mathfrak{A}\frac{\partial U}{\partial v} + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial t},$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t \partial v} = \quad + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial^2 U}{\partial t \partial v};$$

und hieraus durch Subtraction:

(49. a) $$\mathfrak{A}\frac{\partial U}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial t}.$$

Mit Hülfe dieser Formel wird man die eine der beiden Functionen p, U bestimmen können, sobald die andere bekannt ist.

Die Wärmecapacität C der betrachteten Substanz ist:

$$C = \frac{\bar{d}Q}{dt} = \frac{(a+t)\left(\frac{\partial U}{\partial v}dv + \frac{\partial U}{\partial t}dt\right)}{dt}.$$

Hieraus entspringt die Capacität C_p, wenn man $dp = 0$, d. i. $\frac{\partial p}{\partial t}dv + \frac{\partial p}{\partial t}dt = 0$, d. i.:

$$dv = - \frac{\frac{\partial p}{\partial t}}{\frac{\partial p}{\partial v}} dt$$

setzt. Somit folgt:

(49. b) $$C_p = (a+t)\left\{ - \frac{\frac{\partial U}{\partial v}\frac{\partial p}{\partial t}}{\frac{\partial p}{\partial v}} + \frac{\partial U}{\partial t} \right\}.$$

Andererseits ergiebt sich C_v aus C, sobald man $dv = 0$ setzt. Also wird:

(49. c) $$C_v = (a+t)\frac{\partial U}{\partial t}.$$

Durch Subtraction von (49. b, c) folgt mit Rücksicht auf die Formel (49. a):

(49. d) $$C_p - C_v = - \frac{a+t}{\mathfrak{A}} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}}.$$

Schliesslich sei bemerkt, dass die Formeln:

$$\bar{d}Q = (a + t)dU,$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial v}dv + \frac{\partial U}{\partial t}dt.$$

mit Rücksicht auf (49. a, c) auch so geschrieben werden können:

(49. f) $$\bar{d}Q = (a + t)dU,$$

(49. g) $$dU = \frac{1}{\mathfrak{A}}\frac{\partial p}{\partial t}dv + \frac{C_v}{a + t}dt.$$

Gelegentlicher Rückblick auf die Theorie der Gase. — Benutzt man bei einem Gase nicht v, p, sondern v, t als independente Variable, und stellt man seine Zustände also dar als Puncte in der vt Ebene, so werden selbstverständlich die Curven constanter Temperatur und constanten Volumens respective *horizontale* und *vertikale* Linien sein, — falls man nämlich die v Axe horizontal und die t Axe vertikal nimmt.

Bei einem Gase ist

(α.) $$E = \mathfrak{A}C_v t + \text{Const.}$$ (vgl. pg. 54)

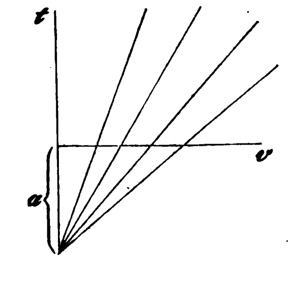
und C_v eine *Constante.* Folglich sind die Curven constanter Energie identisch mit denen constanter Temperatur, mithin ebenfalls durch *horizontale* Linien dargestellt.

Bei einem Gase ist ferner nach dem *Mariotte*'schen Gesetz:

(β.) $$p = \frac{MR(a + t)}{v};$$

folglich sind die Curven constanten Druckes durch ein vom Punct ($v = 0$, $t = -a$) ausgehendes *Strahlenbündel* dargestellt (Fig. 30).

Fig. 30.



Endlich ist bei einem Gase:

(γ.) $$U = C_v \log(v^k p) + \text{Const.};$$ (vgl. pg. 54)

eine Formel, die mit Rücksicht auf (β.) auch so geschrieben werden kann:

(δ.) $$U = C_v \log(MR(a + t)v^{k-1}) + \text{Const.}$$

Folglich sind die calorischen Curven ausgedrückt durch:

(ε.) $$(a + t)\,v^{k-1} = \text{Const.};$$

und hieraus erkennt man, dass diese Curven eine gewisse Aehnlichkeit mit Hyperbeln besitzen, und die Axen v und t zu Asymtoten haben.

Dritter Fall: x, t als independente Variable. — Eine nähere Bestimmung der neben t eingeführten Variablen x mag unterbleiben; so dass also bespielsweise p oder v oder $p^2 + v^2$ oder $p^3 + v^3 + t^3$ für x genommen werden darf.

Offenbar sind in diesem Fall v, p, U und E als unbekannte Functionen von x, t anzusehen, so dass also die aus (46.) entspringende Formel

$$dE = -pdv + \mathfrak{A}(a+t)dU$$

ausführlicher geschrieben so lautet:

$$\frac{\partial E}{\partial x}dx + \frac{\partial E}{\partial t}dt = -p\left(\frac{\partial v}{\partial x}dx + \frac{\partial v}{\partial t}dt\right) + \mathfrak{A}(a+t)\left(\frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial t}dt\right).$$

Hieraus folgt sofort:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -p\frac{\partial v}{\partial x} + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{\partial x},$$
$$\frac{\partial E}{\partial t} = -p\frac{\partial v}{\partial t} + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{\partial t},$$

oder falls man die erste Formel nach t, die zweite nach x differenzirt:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x \partial t} = -\frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - p\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial t} + \mathfrak{A}\frac{\partial U}{\partial x} + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial t},$$
$$\frac{\partial^2 E}{\partial t \partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t} - p\frac{\partial^2 v}{\partial t \partial x} \qquad + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial^2 U}{\partial t \partial x}.$$

Hieraus folgt durch Subtraction:

(50. a) $$\mathfrak{A}\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t};$$

und mit Rücksicht auf diese Relation nehmen die Formeln

$$\bar{d}Q = (a+t)dU,$$
$$dU = \frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial t}dt$$

folgende Gestalt an:

(50. f) $$\bar{d}Q = (a+t)dU,$$

(50. g) $$dU = \frac{1}{\mathfrak{A}}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right)dx + \frac{\partial U}{\partial t}dt.$$

Diese Formeln (50. f, g) werden später gute Dienste

leisten bei Besprechung der von *Kirchhoff* angestellten Untersuchungen *).

Die Kirchhoff'schen Formeln**). — Substituirt man in den (auf voriger Seite) für $\frac{\partial E}{\partial x}$, $\frac{\partial E}{\partial t}$ aufgestellten Formeln für $\mathfrak{A}\frac{\partial U}{\partial x}$ den Werth (50. a), so folgt:

$$(50.\text{h}) \qquad \frac{\partial E}{\partial x} = -p\frac{\partial v}{\partial x} + (a+t)\left(\frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right),$$

$$(50.\text{i}) \qquad \frac{\partial E}{\partial t} = -p\frac{\partial v}{\partial t} + \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{\partial t}.$$

Aus der ersten dieser Formeln folgt

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \left((a+t)\frac{\partial p}{\partial t} - p\right)\frac{\partial v}{\partial x} - (a+t)\frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t},$$

oder was dasselbe ist:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = (a+t)^2\left\{\left(\frac{1}{a+t}\frac{\partial p}{\partial t} - \frac{p}{(a+t)^2}\right)\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{1}{a+t}\frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right\},$$

oder was dasselbe ist:

$$(50.\text{k}) \qquad \frac{\partial E}{\partial x} = (a+t)^2\left\{\frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial \frac{p}{a+t}}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t}\frac{\partial \frac{p}{a+t}}{\partial x}\right\}.$$

Bezeichnen wir nun ferner, mit *Kirchhoff*, den Ausdruck

$$\bar{d}Q = (a+t)dU = (a+t)\left(\frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial t}dt\right)$$

kurzweg mit

$$\bar{d}Q = \mathbf{X}dx + \mathbf{T}dt,$$

---

*) Uebrigens kann man (was unter Umständen von Vortheil sein dürfte) die in (50. a, g) auftretende Functionaldeterminate

$$\Delta = \frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}$$

auch so darstellen:

$$\Delta = \frac{\partial}{\partial t}\left(p\frac{\partial v}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(p\frac{\partial v}{\partial t}\right),$$

oder auch so

$$\Delta = \frac{\partial}{\partial x}\left(v\frac{\partial p}{\partial t}\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(v\frac{\partial p}{\partial x}\right).$$

**) Diese Formeln können ohne Nachtheil für das Verständniss des Folgenden überschlagen werden, da von denselben kein Gebrauch gemacht werden wird. Bei den betreffenden Untersuchungen werden wir nämlich an Stelle dieser *Kirchhoff*'schen Formeln die mit denselben *äquivalenten* Formeln (50. a, f, g) benutzen.

wo $\mathbf{T}$ etwa die Wärmecapacität der gegebenen Substanz für constantes x zu nennen sein wird, so folgt:

$$\mathbf{X} = (a + t)\frac{\partial U}{\partial x},$$

$$\mathbf{T} = (a + t)\frac{\partial U}{\partial t}.$$

Hierdurch aber geht (50. i) über in

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \mathfrak{A}\,\mathbf{T} - p\frac{\partial v}{\partial t}. \tag{50. l}$$

Diese Formeln (50. k, l), oder vielmehr die entsprechenden Integralformeln, sind die von *Kirchhoff* gegebenen*).

§ 37.

Ueber zwei allgemeine Voraussetzungen der entwickelten Theorie.

Wir knüpfen unsere Betrachtungen an ein bestimmtes Beispiel. Eine gegebene Substanz**), welche eingeschlossen ist in den cylindrischen Apparat (Fig. 5, pg. 34), mag unter constanter Belastung durch allmählige Wärmezuführung sich langsam expandiren und den Stempel langsam emportreiben. Die hiebei auf die Substanz einwirkenden Kräfte sind: die Druckkräfte des starren Gefässes, ferner die Druckkraft des Stempels, und endlich diejenigen Kräfte, mit welchen die einzelnen Theilchen der Substanz *direct von der Schwerkraft* sollicitirt werden. Die von diesen Kräften während eines Zeitelementes dt auf M ausgeübten Arbeiten haben respective die Werthe:

$$0, \qquad -Pdh, \qquad -Mdx;$$

dabei bezeichnen P und M die Gewichte der Belastung und der gegebenen Substanz, ferner h und x die Höhen der untern Stempelfläche und des Schwerpunctes von M über

*) *Kirchhoff*: Poggendorff's Annalen, Bd. 103, pag. 180, form (2.), (3.). Dabei ist zu beachten, dass *Kirchhoff* die Energie E mit $-\mathbf{W}$ bezeichnet. — Auch in unserer früheren Note auf pag. 20 muss es heissen: $-\mathbf{W}$; (das Minuszeichen ist dort leider wenig deutlich).

**) etwa ein Gas oder ein Gemenge von Gasen und Dämpfen.

dem Boden des Gefässes, endlich dh und dx die Zuwüchse von h und x während der Zeit dt*).

Im Ganzen wird also der Substanz M die Arbeit zugeführt:

(51. a) $$\bar{d}S = -Pdh - Mdx\,.$$

Da nun nach unserer Voraussetzung der betrachtete Expansionsprocess sehr langsam erfolgt, so ist: $P = pq$, wo p die innere Spannung von M, und q den Querschnitt des cylindrischen Gefässes bezeichnet. Folglich ist: $Pdh = pqdh = pdv$, wo $v = qh$ das Volumen von M vorstellt; folglich wird:

(51. b) $$\bar{d}S = -pdv - Mdx\,.$$

Hiemit aber steht in *Widerspruch* die von uns entwickelte allgemeine Theorie, nach welcher $\bar{d}S = -pdv$ sein müsste; und dieser Widerspruch wird offenbar nur dann verschwinden, wenn man festsetzt, dass die *directe* Einwirkung der Schwerkraft ausser Acht bleiben solle. Mit andern Worten:

(52.) *Die von uns entwickelte allgemeine Theorie basirt auf der Voraussetzung, dass die betrachtete Substanz einer directen Einwirkung der Schwerkraft nicht unterworfen sei, und dass überhaupt keine andern äussern Kräfte auf die Substanz influiren, als die an ihrer Oberfläche thätigen Druckkräfte.*

Uebrigens wollen wir diese Voraussetzung auch fernerhin *beibehalten*. In der That würde eine Vermeidung derselben mit Schwierigkeiten verbunden sein. Denn wollten wir z. B. die directe Einwirkung der Schwere in Rechnung bringen, so würden wir gleichzeitig auch berücksichtigen müssen, dass die innere Spannung der Substanz nicht überall dieselbe, sondern für verschiedene Horizontalebenen eine verschiedene ist.

Die von uns verfolgte Aufgabe ist also strenge genommen eine *ideale*. Sie besteht in der Untersuchung derjenigen Gesetze und Erscheinungen, welche stattfinden *würden*, wenn

---

*) Was die beiden ersten Ausdrücke 0 und $-Pdh$ betrifft, so vgl. man pg. 35. Andererseits ergiebt sich der dritte Ausdruck $-Mdx$ durch Anwendung eines bekannten allgemeinen Satzes (pg. 3), falls man nur beachtet, dass das *Gewicht* mg der gegebenen Substanz im vorliegenden Fall mit M bezeichnet ist.

die betrachtete Substanz der Einwirkung der Schwere entzogen, und überhaupt keinen andern äussern Kräften ausgesetzt wäre als den an ihrer Oberfläche thätigen Druckkräften. Dass trotzdem die Resultate unserer Untersuchungen anwendbar und mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbar sind, hat seinen Grund darin, dass in den meisten Fällen der directe Einfluss der Schwerkraft ein sehr geringer ist; wie z. B. in den Formeln (51. a, b) das Glied Mdx in der Regel äusserst klein sein wird gegenüber dem Gliede Pdh.

Ungefähr in gleicher Linie mit der eben besprochenen Supposition (52.) steht eine andere Supposition, von welcher bereits mehrfach die Rede gewesen ist (vgl. pg. 44 und pg. 101).

(53.) *Es beruht nämlich unsere allgemeine Theorie auf der Voraussetzung, dass die Zustandsänderungen der betrachteten Substanz sehr langsam erfolgen, so dass jeder einzelne Zustand nur äusserst wenig abweicht von einem Gleichgewichtszustande.*

Demgemäss ist diese Theorie nicht mehr anwendbar auf tumultuarische Processe.

§ 38.

Einige Bemerkungen über tumultuarische Processe*).

Tumultuarische Processe bedürfen, wie aus (53.) folgt, einer *besondern* Behandlung. Doch wollen wir uns in dieser Beziehung auf zwei einfache Sätze beschränken, von denen bald der eine, bald der andere brauchbar sein wird, je nachdem der zu betrachtende tumultuarische Process bei *constantem Volumen* oder bei *constanter Belastung* erfolgt. Der *erste* dieser Sätze lautet folgendermassen:

(54.) *Ist die betrachtete Substanz allseitig umschlossen von einem starren Gefäss, so wird die der Substanz von Aussen zugeführte Arbeit stets = 0 sein, einerlei ob ihre Zustandsänderungen langsam oder tumultuarisch erfolgen.*

---

*) Diese Bemerkungen sind nothwendig, weil eine Betrachtung tumultuarischer Processe im Laufe unserer weiteren Untersuchungen nicht gut zu vermeiden ist.

In der That bestehen in diesem Fall die auf die Substanz einwirkenden *äusseren* Kräfte in den Druckkräften des starren Gefässes, also in Kräften, deren Angriffspuncte unbeweglich sind, woraus folgt, dass die Arbeit derselben $= 0$ ist. — Dieser Satz (54.) wird z. B. anwendbar sein, wenn Knallgas (d. i. ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff) innerhalb eines starren Gefässes explodirt, ebenso auch dann, wenn ein Quantum atmosphärischer Luft plötzlich in einen evacuirten Raum hineinstürzt, wie beim *Joule-Regnault*'schen Experiment (pg. 45, 46).

Wir gehen über zur Besprechung des *zweiten* Satzes, welcher (wie schon erwähnt) den Fall *constanter Belastung* zum Gegenstande hat. Um ein bestimmtes Beispiel vor Augen zu haben, nehmen wir an, in dem cylindrischen Apparat (Fig. 5, pg. 34) befinde sich ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff, belastet durch einen Stempel von gegebenem Gewicht, und durch dieses Gemenge schlage im Augenblick α ein elektrischer Funke. Der alsdann eintretende tumultuarische Process (die chemische Verbindung der beiden Gase zu Wasserdampf) ist bekanntlich begleitet von einer plötzlichen Volumverminderung, also begleitet von einem schnellen Sinken des Stempels, und dauert so lange fort, bis nach einiger Zeit, etwa im Augenblick β, ein neuer Gleichgewichtszustand sich etablirt*).

Die äusseren Umstände, unter welchen der Process $\alpha\beta$ erfolgt, können verschieden sein, jenachdem die betrachtete Substanz gegen Wärmeaufnahme resp. Wärmeabgabe geschützt ist oder nicht. Der grössern Allgemeinheit willen nehmen wir an, dass der Substanz während des Processes $\alpha\beta$

---

*) Unter *Knallgas* versteht man bekanntlich ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff, bei welchem die Gewichte der beiden Gase den chemischen Aequivalentzahlen $O = 100$ und $H = 12{,}5$ proportional sind. — Bei den hier anzustellenden Betrachtungen ist es gleichgültig, ob wir Knallgas oder ein nach irgend welcher *andrer* Proportion zusammengesetztes Gemenge anwenden, — überhaupt gleichgültig, ob das Resultat des chemischen Processes durch *blossen Wasserdampf*, oder durch ein Gemenge von *Wasserdampf und Sauerstoff*, respective durch ein Gemenge von *Wasserdampf und Wasserstoff* repräsentirt ist.

irgend ein (positives oder negatives) Wärmequantum von Aussen zugeführt werde.

Wir bezeichnen das Gewicht der gegebenen Substanz (d. i. des gegebenen Gasgemenges) mit M, ferner dasjenige des Stempels mit P, und lassen (zur Vereinfachung unserer Betrachtungen) gewisse Determinationen eintreten über die von uns benutzten *Hülfsmittel*, d. i. über den cylindrischen Apparat und über die Beschaffenheit des Stempels. Wir wollen nämlich erstens festsetzen, der ganze Apparat, oder wenigstens sein oberer Theil befinde sich in einem luftleeren Raum; so dass also das Gewicht P des Stempels zugleich auch dasjenige der ganzen Belastung ist. Und zweitens wollen wir dem Stempel eine gewisse *ideale* Beschaffenheit beilegen, nämlich voraussetzen, derselbe bestünde aus einer Materie, die ihrer Constitution nach unveränderlich und Wärme aufzunehmen unfähig ist.

Bringen wir nun das allgemeine Princip der Energie zuerst auf die Substanz M, sodann auf das System $M + P$ in Anwendung, so erhalten wir für irgend ein Zeitelement dt des Processes $\alpha\beta$ successive die Formeln:

$$(55.)\qquad \begin{aligned} dE &= \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q, \\ d\mathsf{E} &= \bar{d}\Sigma + \mathfrak{A}\bar{d}Q. \end{aligned}$$

Hier bezeichnet E die Energie von M, und E diejenige von $M + P$. Ferner bezeichnet $\bar{d}S$ die der Substanz M, und $\bar{d}\Sigma$ die dem System $M + P$ von Aussen zugeführte Arbeit. Hingegen ist die zugeführte Wärme $\mathfrak{A}\bar{d}Q$ in beiden Formeln *ein und dieselbe*, weil die Materie des Stempels P, nach unserer Voraussetzung, unveränderlich und Wärme aufzunehmen unfähig sein soll. — Durch Subtraction der beiden Formeln folgt:

$$(56.)\qquad d(\mathsf{E} - E) = \bar{d}\Sigma - \bar{d}S,$$

oder was dasselbe ist:

$$(57.)\qquad \bar{d}S = -d(\mathsf{E} - E) + \bar{d}\Sigma.$$

Die beiden Glieder rechts sind näher angebbar. Es ist nämlich $\mathsf{E} - E$ die Energie des Stempels. Dieser aber besteht, nach unserer Voraussetzung, aus einer *unveränderlichen* Materie. Folglich ist seine Energie, abgesehen von einer

additiven Constante, identisch mit seiner lebendigen Kraft. Somit erhalten wir:

$$\mathsf{E} - E = \frac{PV^2}{2g} + \text{Const.},$$

wo V die augenblickliche Geschwindigkeit des Stempels, und g die Intensität der Schwerkraft bezeichnet*). Andererseits repräsentirt $\bar{d}\Sigma$ die Arbeit der auf das System $M + P$ einwirkenden äusseren Kräfte. Diese Kräfte sind aber theils die Widerstandskräfte der starren Gefässwandung, theils die auf M und P influirende Schwerkraft; somit folgt:

$$\bar{d}\Sigma = -Mdx - Pd\xi,$$

wo x und ξ die Höhen der *Schwerpuncte* von M und P über dem Boden des Gefässes vorstellen. — Die Substitution der Werthe von $\mathsf{E} - E$ und $\bar{d}\Sigma$ in (57.) liefert:

---

*) Zur Erläuterung dieser Formel für die Energie des Stempels P sei Folgendes bemerkt. — Die Energie H eines *Newton'schen Systems* ist früher (pg. 11.) besprochen worden. Nehmen wir statt der dortigen Lateinischen Buchstaben die entsprechenden Griechischen, so hat sie den Werth:

$$\mathsf{H} = \mathsf{T} + \Phi,$$

wo T die lebendige Kraft des Systems, andrerseits Φ eine Function vorstellt, die lediglich abhängt von der augenblicklichen Configuration des Systems. Setzen wir also voraus, die Configuration des Systems sei eine *unveränderliche*, und seine Bewegung eine *translatorische*, so wird $\Phi = \text{Const.}$, und $\mathsf{T} = \frac{1}{2}\mu V^2$, wo μ die Masse des Systems und V die Geschwindigkeit seiner translatorischen Bewegung vorstellt; folglich wird:

$$\mathsf{H} = \tfrac{1}{2}\mu V^2 + \text{Const.}$$

Betrachten wir also den Stempel P als ein Newton'sches System von unveränderlicher Configuration, so erhalten wir für seine Energie $\mathsf{E} - E$ den Werth:

$$\mathsf{E} - E = \tfrac{1}{2}\mu V^2 + \text{Const.},$$

wo μ die *Masse* des Stempels und V seine *augenblickliche Geschwindigkeit* bezeichnet. Die *Masse* μ des Stempels steht aber zu seinem *Gewicht* P in der Beziehung: $P = \mu g$, wo g die Intensität der Schwerkraft repräsentirt. Substituiren wir den hieraus für μ resultirenden Werth, so erhalten wir schliesslich:

$$\mathsf{E} - E = \frac{P}{2g} V^2 + \text{Const.};$$

und dies ist die obige Formel.

$$(58.)\qquad dS = -\frac{p}{2g}\,d(V^2) - P\,d\xi - M\,dx\,.$$

Hierin können wir statt ξ auch h setzen, d. i. die Höhe der *untern Stempelfläche* über dem Boden des Gefässes (Fig. 5, pg. 34); denn es ist $\xi = h +$ Const.; mithin $d\xi = dh$. Ferner können wir das Glied $M\,dx$, welches von der *directen* Einwirkung der Schwere auf die einzelnen Theilchen der gegebenen Substanz M herrührt, unterdrücken, falls wir ebenso wie bei unsern sonstigen Betrachtungen jene *directe* Einwirkung ausser Acht lassen. Somit folgt:

$$(59.)\qquad dS = -\frac{p}{2g}\,d(V^2) - P\,dh\,,$$

und hieraus durch Integration über alle Zeitelemente des Processes $\alpha\beta$:

$$(60.)\qquad S_{\alpha\beta} = \frac{p}{2g}(V_\alpha^2 - V_\beta^2) - P(h_\alpha - h_\beta)\,.$$

Im Augenblick α sollte *Gleichgewicht* vorhanden sein, ebenso im Augenblick β. Folglich ist $V_\alpha = V_\beta = 0$, und aus demselben Grunde auch $P = q p_\alpha$, wo q den Querschnitt des Gefässes, und p_α die zur Zeit α innerhalb M vorhandene Spannung bezeichnet*). Somit erhalten wir:

$$(61.)\qquad S_{\alpha\beta} = q p_\alpha (h_\alpha - h_\beta)\,,$$

oder was dasselbe ist:

$$(62.)\qquad S_{\alpha\beta} = p_\alpha (v_\alpha - v_\beta)\,,$$

wo v das Volumen von M vorstellt.

Hiermit haben wir diejenige Arbeit $S_{\alpha\beta}$ berechnet, welche der gegebenen Substanz M während des tumultuarischen Processes $\alpha\beta$ von Aussen zugeführt ist. Zu einem analogen Resultat werden wir in ähnlichen Fällen gelangen, also zu folgendem allgemeinen Satz.

(63.) [illegible]

*) [illegible]

möge irgend welcher tumultuarischer Processe aus einem Gleichgewichtszustande in einen andern Gleichgewichtszustand über, so wird die derselben inzwischen von Aussen zugeführte Arbeit gleich sein der eingetretenen Volumverminderung, multiplicirt mit derjenigen innern Spannung, welche vorhanden ist in einem jener beiden Gleichgewichtszustände).*

Oder kürzer ausgedrückt: *Die zugeführte Arbeit wird gleich sein der eingetretenen Volumverminderung, multiplicirt mit der Grösse des constanten äusseren Druckes, dieser Druck bezogen gedacht auf die Flächeneinheit.*

Zugleich erkennen wir, dass dieser Satz nur anwendbar ist auf solche Processe, die mit einem *Gleichgewichtszustande* beginnen, und mit einem eben solchen Zustande endigen. Denn bezeichnen wir z. B. in dem von uns betrachteten Fall irgend einen Augenblick *zwischen* α und β mit λ, so erhalten wir für den Zeitraum $\alpha\lambda$ durch Integration von (59.) die Formel:

(64.) $$S_{\alpha\lambda} = \frac{P}{2g}(V_\alpha^2 - V_\lambda^2) + P(h_\alpha - h_\lambda);$$

und hieraus folgt, weil $V_\alpha = 0$ ist:

(65.) $$S_{\alpha\lambda} = -\frac{P}{2g}V_\lambda^2 + qp_\alpha(h_\alpha - h_\lambda),$$

oder endlich:

(66.) $$S_{\alpha\lambda} = -\frac{P}{2g}V_\lambda^2 + p_\alpha(v_\alpha - v_\lambda).$$

Diese dem Zeitraum $\alpha\lambda$ entsprechende Formel (66.) ist aber in der That *wesentlich verschieden* von der für den Zeitraum $\alpha\beta$ erhaltenen Formel (62.).

---

*) Es kann nämlich in (62.) statt p_α auch p_β gesetzt werden; vgl. die vorhergehende Note.

Fünftes Capitel.

Anwendung der allgemeinen Theorie auf den Verdampfungsprocess.

§ 39.

Das Verdampfungsgebiet. Die Curven constanter Spannung.

Eine Flüssigkeit vom Gewicht M sei eingeschlossen*) in den cylindrischen Apparat (Fig. 5 pg. 34). Führen wir bei *gegebener* Belastung mehr und mehr Wärme zu, so wird der Stempel allmählig emporsteigen, indem zuerst eine Expansion der Flüssigkeit, sodann Dampfentwickelung, und endlich Expansion des Dampfes erfolgt. Der ganze Process zerfällt mithin in drei Epochen, die etwa AB, BC, CD heissen mögen.

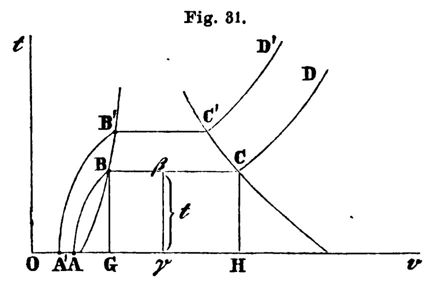
In der ersten Epoche AB bleibt die Masse tropfbarflüssig, während Temperatur und Volumen wachsen. — Die zweite Epoche BC umfasst den *Verdampfungsprocess*; beginnt also in dem Augenblick B, wo das erste Flüssigkeitstheilchen in Dampf übergeht, und reicht bis zu dem Augenblick C, wo auch das letzte Flüssigkeitstheilchen zu Dampf geworden ist. *Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass während dieses Verdampfungsprocesses die Temperatur constant bleibt*, und nur das Volumen wächst. — In der dritten Epoche CD endlich bleibt die Masse M dampfförmig, während Temperatur und Volumen wachsen.

Das geometrische Bild der ganzen Zustandsreihe $ABCD$ wird daher, falls man v und t (Volumen und Temperatur) zu Coordinaten nimmt, v zur horizontalen und t zur vertikalen,

*) Wir setzen voraus, dass *nur* die Flüssigkeit eingeschlossen ist, dass also ausser derselben *keine andere* Substanz (wie etwa Luft u. drgl.) in dem cylindrischen Gefäss enthalten sei.

eine Curve sein (Fig. 31), die von A bis B allmählig steigt*), von B bis C horizontal läuft, endlich von C bis D wieder steigt. Der Anfangspunct A dieser Curve liegt in der v Axe, sobald wir annehmen, dass im Anfangszustande A die Temperatur $t = 0$ war.

Fig. 31.



Während des ganzen Processes $ABCD$ ist die gegebene Belastung, mithin auch die innere Spannung p der Masse M ungeändert geblieben. Demgemäss wird die Curve $ABCD$ eine *Curve constanter Spannung* vom Parameter p zu nennen sein. In ähnlicher Weise kann man bei Anwendung einer andern Belastung eine zweite solche Curve $A'B'C'D'$ von irgend welchem andern Parameter p' erhalten. U. s. w.

Durch Construction all' dieser Curven erhalten wir zwei neue Curven, nämlich die von den Eckpuncten BB' . . ., und andrerseits die von den Eckpuncten CC' . . gebildete. Durch diese beiden neuen Curven zerfällt die vt Ebene in drei Gebiete, nämlich in das Gebiet der *tropfbarflüssigen Zustände* (links von der Curve BB' . . .), zweitens in das Gebiet des *Verdampfungsprocesses* (zwischen BB' . . . und CC' . . .), drittens in das Gebiet der *dampfförmigen Zustände* (rechts von CC' . . .). Uebrigens kann das zweite Gebiet mit gleichem Recht auch das des *Condensationsprocesses* genannt werden, wie man sofort erkennt, wenn man jeden der Processe $ABCD$ in umgekehrter Richtung von D über C, B nach A erfolgen lässt**). Ausserdem sind noch andere Namen in Gebrauch, wie folgende Tafel zeigt.

---

*) Das *Wasser* hat bekanntlich das Maximum seiner Dichtigkeit, mithin das Minimum seines Volumens etwa bei 4 Grad. Denken wir uns also die Fig. 31 speciell auf *Wasser* bezogen, so wird die von A nach B aufsteigende Curve von $t=0$ bis $t=4$ der vertikalen t Axe sich nähern, sodann aber, von $t=4$ an, von dieser Axe sich allmählig entfernen.

**) Bei constanter Belastung und *Zuführung* von Wärme entsteht der Process $ABCD$. Der umgekehrte Process $DCBA$ entsteht, wenn man bei ebenfalls constanter Belastung Wärme *entzieht*.

Das Gebiet links von der Curve BB' heisst:	Das Gebiet zwischen BB' und CC' heisst:	Das Gebiet rechts von CC' heisst:
das Gebiet der *tropfbarflüssigen Zustände.*	das *Verdampfungsgebiet,* oder das *Condensationsgebiet,* oder das Gebiet des *gesättigten Dampfes.*	d. G. der *dampfförmigen Zustände,* oder d. G. des *überhitzten Dampfes.*

Die Curve BB' heisst die *linke Grenzcurve*, andererseits CC' die *rechte Grenzcurve* oder auch die *Condensationsgrenze.*

Der Zustand einer *homogenen* Substanz ist durch Angabe von *zwei* Argumenten, z. B. durch Angabe von p und t völlig bestimmt, und bleibt daher constant, so lange diese beiden Argumente constant bleiben.

Eine solche Constanz von p und t findet nun statt während des Verdampfungsprocesses BC; denn p ist constant, weil der Process unter constanter Belastung erfolgt, und t ist constant, zufolge der schon erwähnten experimentellen Ergebnisse*). Indessen ist die gegebene Substanz M während des Processes BC nicht mehr homogen, vielmehr ein Aggregat von *zwei* homogenen Substanzen, von Flüssigkeit und Dampf. Wir können somit jenen allgemeinen Satz nicht ohne Weiteres auf die *ganze* Substanz M, wohl aber auf ihre beiden Bestandtheile *einzeln* anwenden, und gelangen alsdann zu dem Resultat,

(1.) *dass während des Processes BC die Zustände oder Qualitäten der einzelnen Bestandtheile (Flüssigkeit und Dampf) constant bleiben, während allerdings ihre Quantitäten sich ändern.*

Aus dieser Constanz der Qualitäten folgt sofort, dass auch die Dichtigkeiten der beiden Bestandtheile oder (was auf dasselbe hinauskommt) dass ihre specifischen Volumina constant bleiben.

Die analytischen Ausdrücke dieser Dichtigkeiten und specifischen Volumina können für irgend einen intermediären

*) Vgl. pg. 116.

Zustand β des Processes BC (Fig. 31) leicht angegeben werden. Ist z. B. im Augenblick β:

(2.) $$M = \mu + \mathsf{M},$$

nämlich μ das Gewicht der augenblicklich vorhandenen Flüssigkeit, M dasjenige des augenblicklich vorhandenen Dampfes, und bezeichnet man das Volumen, das specifische Volumen und die Dichtigkeit von μ und M respective mit w, ω, δ und W, Ω, Δ, so wird*):

(3.) $$\omega = \frac{w}{\mu}, \qquad \Omega = \frac{W}{\mathsf{M}},$$
$$\delta = \frac{\mu}{w}, \qquad \Delta = \frac{\mathsf{M}}{W},$$

mithin:

(4.) $$\omega\delta = 1, \qquad \Omega\Delta = 1.$$

Der Process $ABCD$ und alle begleitenden Umstände sind völlig bestimmt durch die Grösse der angewendeten Belastung P. Zwischen dieser und der inneren Spannung p findet aber die Relation statt $p = \frac{P}{q}$, wo q den Querschnitt des cylindrischen Apparates (Fig. 5, pg. 34) bezeichnet. Wir können uns daher auch so ausdrücken: *Der Process $ABCD$ und alle begleitenden Umstände sind völlig bestimmt durch Angabe von* [illegible] Durch p sind folglich mitbestimmt: erstens die Temp[illegible] $= (BG) = (\beta\gamma) = (CH)$, (Fig. 31), bei welcher d[illegible] Verdampfungsprocess BC erfolgt**), zweitens die während [illegible] Epoche BC constant bleibenden Werthe von ω, Ω und δ, [illegible], drittens endlich die sogenannte *Verdampfungswärme* r, [illegible] i. diejenige Wärme, welche der Substanz M während de[illegible] Epoche BC von Aussen zuzuführen ist. Folglich sind t, ω, [illegible], δ, Δ, r bestimmte Functionen von p, welche bezeichnet s[illegible]n mögen durch:

(5.) t [illegible] $f(p)$, $\quad \omega = \varphi(p)$, $\quad \Omega = \psi(p)$,
[illegible] $\chi(p)$, $\quad \delta = \frac{1}{\varphi(p)}$, $\quad \Delta = \frac{1}{\psi(p)}$.

Lö[illegible] wir die Gleichung $t = f(p)$ nach p auf, und [illegible]en wir diesen Werth von p in die übrigen Glei-

*) Vergl. die Definitionen pg. 26, 27.

**) Die bei (BG), $(\beta\gamma)$, ... angewendeten *Klammern* sollen andeuten, dass unter diesen Grössen die *Längen gewisser Linien* zu verstehen sind.

chungen (5.) so verwandeln sich p, ω, Ω, δ, Δ, r in bestimmte Functionen von t, die bezeichnet sein mögen durch:

$$(6.)\qquad \begin{array}{lll} p = \Pi(t)\,, & \omega = \omega(t)\,, & \Omega = \Omega(t)\,, \\ r = r(t)\,, & \delta = \delta(t) = \frac{1}{\omega(t)}\,, & \Delta = \Delta(t) = \frac{1}{\Omega(t)}\,. \end{array}$$

Diese Functionen hat man experimentell zu ermitteln und theils durch Formeln, theils durch Tabellen und Curven darzustellen versucht.

Unsere Betrachtungen umfassen alle Zustände des *Verdampfungsgebietes*, oder anders ausgedrückt alle Zustände des *gesättigten Dampfes* (vgl. die Tafel pg. 118). Innerhalb dieses Gebietes können wir nach Belieben, entweder t als Function von p, oder umgekehrt p als Function von t ansehen, entsprechend den Formeln (5.) und (6.). — Bei der *ersten* Auffassungsweise heisst t die Temperatur des *gesättigten Dampfes* für den Druck p, oder kürzer der dem Druck p entsprechende *Siedepunct*. Nun dient aber bekanntlich der dem Druck von 1 Atm. entsprechende Siedepunct des *Wassers* als oberer Fundamentalpunct der *Celsius*'schen Scala. Speciell für Wasser wird daher die Function $t = f(p)$ von solcher Beschaffenheit sein, dass sie für $p = 1$ Atm. den Werth $t = 100$ besitzt. — Bei der *andern* Auffassungsweise heisst p die Spannung des *gesättigten Dampfes* für die Temperatur t, oder auch die dieser Temperatur entsprechende *Maximalspannung des Dampfes**).

Die Gleichungen der beiden Grenzcurven. — Für irgend einen intermediären Zustand β des Processes BC ist nach (3.)

$$(7.)\qquad w = \mu\omega\,, \qquad W = \mathsf{M}\Omega\,,$$

so dass also das augenblickliche Volumen v der ganzen Substanz M den Werth hat:

$$(8.)\qquad v = w + W = \mu\omega + \mathsf{M}\Omega\,.$$

Dieses augenblickliche Volumen v ist geometrisch (Fig. 31) repräsentirt durch die Abscisse $(O\gamma)$ des Punctes oder Zustandes β. Somit folgt:

$$(O\gamma) = \mu\omega + \mathsf{M}\Omega\,.$$

Nimmt man nun für β die speciellen Puncte B oder C, so wird im einen Fall $\mu = M$, $\mathsf{M} = 0$, im andern $\mu = 0$, $\mathsf{M} = M$, folglich (Fig. 31):

*) Eine Bezeichnung, die später (pg. 127) ihre Erklärung finden wird.

$$(OG) = M\omega + 0,$$
$$(OH) = 0 + M\Omega,$$

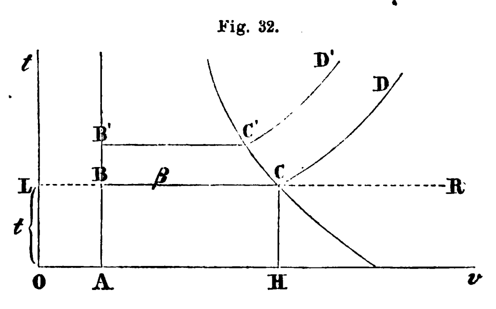
also nach (6.):

$$(9.) \qquad (OG) = M\omega(t), \quad (OH) = M\Omega(t),$$

oder anders ausgedrückt:

(10.) *Alle Puncte* (v, t) *der linken Grenzcurve entsprechen der Gleichung* $v = M\omega(t)$, *und alle Puncte der rechten Grenzcurve der Gleichung* $v = M\Omega(t)$.

Uebrigens ist ω oder $\omega(t)$ *nahezu constant*, weil das Volumen der *tropfbar flüssigen* Substanz durch Druck und Temperaturerhöhung nur äusserst wenig variirt. Hieraus folgt, dass die Curven AB und $A'B'$, sowie auch die linke Grenzcurve $BB'\ldots$ nahezu zusammenfallen in ein und dieselbe *vertikale gerade Linie*; und dass also die Fig. 31 in Fig. 32 sich verwandelt. Bei dieser Verwandlung gehen die Formeln (9.) über in:



$$(11.) \qquad (OA) = M\omega, \quad (OH) = M\Omega(t).$$

In der That werden wir im Folgenden das Volumen ω (d. i. also das specifische Volumen der tropfbar flüssigen Substanz) fast stets als eine *Constante* betrachten.

Beziehung zwischen p, $(\Omega - \omega)$ **und** r. — Bei Anwendung der hier benutzten independenten Variablen v, t finden nach der allgemeinen Theorie die Formeln statt:

$$\bar{d}Q = (a + t)\,dU,$$
$$dU = \frac{1}{\mathfrak{A}}\frac{\partial p}{\partial t}dv + \frac{C_v}{a + t}dt; \quad \text{[vgl. (49. f, g) pg. 105]}$$

bringen wir diese in Anwendung auf irgend ein Element der Linie BC (Fig. 32), so wird $dt = 0$, mithin:

$$\bar{d}Q = \frac{a + t}{\mathfrak{A}}\frac{\partial p}{\partial t}dv,$$

oder weil p nur von t abhängt*):

$$\bar{d}Q = \frac{a+t}{\mathfrak{A}}\frac{dp}{dt}dv\,.$$

Hieraus folgt durch Integration über alle Elemente der Linie BC:

$$Q_{BC} = \frac{a+t}{\mathfrak{A}}\frac{dp}{dt}\int_B^C dv = \frac{a+t}{\mathfrak{A}}\frac{dp}{dt}\left(v_C - v_B\right).$$

Nun ist offenbar $v_C - v_B = (OH) - (OA)$, also nach (11.) $= M\Omega(t) - M\omega$. Andrerseits repräsentirt Q_{BC} die der gegebenen Substanz M während der Epoche BC von Aussen zugeführte Wärme, d. i. die sogenannte *Verdampfungswärme* r. Wir erhalten somit:

$$r = \frac{a+t}{\mathfrak{A}}\frac{dp}{dt}M(\Omega - \omega)\,,$$

und gelangen daher zu folgendem Satz:

Repräsentiren BC und $B'C'$ (vgl. Fig. 32) *zwei einander benachbarte Verdampfungswege der gegebenen Substanz M, der eine charakterisirt durch die gegebene Temperatur t, der andere durch die gegebene Temperatur $t + dt$, und sind p und $p + dp$ die zugehörigen Drucke, so gilt die Relation:*

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\mathfrak{A}r}{M(a+t)(\Omega - \omega)}\,. \tag{12.}$$

Hier beziehen sich r, Ω, ω auf den Weg BC. Denn r bezeichnet die Verdampfungswärme für diesen Weg; und ω, Ω, bezeichnen diejenigen specifischen Volumina, welche Flüssigkeit und Dampf während dieses Weges besitzen.

Offenbar ist $\Omega > \omega$; somit folgt aus (12.): $\frac{dp}{dt} =$ pos. Folglich ist die gegenseitige Abhängigkeit zwischen p, t von solcher Art, dass entweder *beide wachsen* oder *beide abnehmen.*

(13.) *Soll mithin die betrachtete Substanz M bei einem gegebenen Druck p aus dem tropfbar flüssigen in den*

---

*) Es ist nämlich nach (6.): $p = \Pi(t)$; und es ist also die partielle Ableitung $\frac{\partial p}{\partial t}$ identisch mit dem gewöhnlichen totalen Differentialquotienten $\frac{dp}{dt} = \Pi'(t)$.

dampfförmigen Zustand übergehen, so wird die dazu erforderliche Temperatur t um so höher sein, je höher p ist.

Mit andern Worten: Der Siedepunct) ist um so höher, je höher der Druck ist.*

In der Formel (12.) kann übrigens ω in der Regel vernachlässigt werden, weil dasselbe, wie die Beobachtung zeigt, im Allgemeinen äusserst klein ist im Vergleich zu Ω.

§ 40.

Notizen über die betreffenden experimentellen Ergebnisse.

Die Function $p = \Pi(t)$. — Von *Roche* ist für diese Function p oder $\Pi(t)$, und zwar nicht nur für Wasser, sondern auch für andere Substanzen, folgende Formel aufgestellt worden:

$$\log\frac{p}{P} = \frac{\mathsf{A}(t-s)}{\mathsf{B}+(t-s)}, \tag{14.}$$

wo A, B, P, s Constante sind; und zwar repräsentirt P den Druck von 1 Atm. und s den zugehörigen *Siedepunct.* Mithin ist $t = s$ diejenige Temperatur, bei welcher die Verdampfung erfolgen würde bei Anwendung des speciellen Druckes $p = P$; und in der That liefert auch die vorstehende Formel für $t = s$ den Werth $p = P$.

Ist mithin die Substanz *Wasser*, so wird $s = 100$. Ferner ist in diesem Falle: $\mathsf{A} = 11{,}703$ und $\mathsf{B} = 228{,}06$.

Clausius hat gezeigt (I, pg. 59), dass diese Formel (14.) wohl geeignet sein dürfte, den Gang der Function p im Groben darzustellen, dass aber von einer strengen Gültigkeit derselben nicht die Rede sein kann.

Andererseits hat *Regnault* für p eine Formel aufgestellt von folgender Gestalt (Clausius I, pg. 211, 212):

$$\log p = A\alpha^t + B\beta^t + C, \tag{15.}$$

wo aber A, B, C, α, β Constante sind, denen für das Temperaturintervall 0 bis 100 *andere* Werthe beizulegen sind, als für das Temperaturintervall 100 bis 200.

---

*) Vergl. pg. 120.

Die Function $\Omega(t)$ für Wasser. — Für die Function $(\Omega - \omega)$ oder vielmehr für das Product dieser und der Function Π hat *Clausius* für das Temperaturintervall: — 15° bis 225° folgende Formel gegeben (Clausius, I, pg. 66 und pg. 88):

$$(16.) \qquad (\Omega - \omega)p = \frac{\mathfrak{A}(m - ne^{kt})(a + t)}{a},$$

wo e, $\mathfrak{A}$, a, m, n, k, ω Constante sind; und zwar repräsentirt e die Basis der natürlichen Logarithmen, $\mathfrak{A}$ das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit, a die Constante im Mariotteschen Gesetz und ω das specifische Volumen des tropfbar flüssigen Wassers*). Die Constante k ist sehr klein, so dass bei *niedrigen* Temperaturen die Grösse e^{kt} nahezu gleich 1 ist. Vernachlässigt man ausserdem ω gegen Ω, so reducirt sich die Formel auf:

$$(17.) \qquad p\Omega = R(a + t), \qquad \text{wo } R = \frac{\mathfrak{A}(m - n)}{a};$$

so dass also der gesättigte Wasserdampf bei niedrigen Temperaturen dem Mariotte'schen Gesetze entspricht.

Eine einfachere und zugleich, wie es scheint, sehr genau den Thatsachen entsprechende Formel ist später von *Zeuner* aufgestellt worden. Sie lautet (Zeuner, pg. 294):

$$(18.) \qquad p\Omega^n = \text{Const.},$$

wo der Exponent $n = 1{,}0646$ ist.

Die Verdampfungswärme $r(t)$ für Wasser. — Wie schon bemerkt wurde ist:

$$(19.) \qquad r = Q_{BC},$$

wofür (vgl. Fig. 32) auch geschrieben werden kann:

$$(20.) \qquad r = Q_{ABC} - Q_{AB}.$$

---

*) Es ist also: $\mathfrak{A} = 424$; $a = 273$; $\omega = \frac{1}{1000}$. Ausserdem ist $m = 31{,}549$; $n = 1{,}0486$; $k = 0{,}007138$.

Dass ω gerade $= \frac{1}{1000}$ ist, erklärt sich leicht. Denn es repräsentirt ω das specifische Volumen des flüssigen Wassers, d. i. das Volumen von ein Kilogramm flüssigen Wassers. Das Kilogramm wird aber definirt als das Gewicht von ein Cubik*decimeter* Wasser; folglich ist $\omega = 1$ Cubik*decimeter* $= \frac{1}{1000}$ Cubik*meter*.

Andererseits ist:

(21.) $$Q_{AB} = \int_0^t c\,dt,$$

falls man nämlich unter c die Wärmecapacität der gegebenen Substanz M längs des Weges AB, d. i. ihre Wärmecapacität während des tropfbar flüssigen Zustandes versteht, (vgl. pg. 101).

Regnault hat nun die Wärme Q_{ABC} durch directe Messung bestimmt, und gefunden (vgl. Clausius I, pg. 60):

(22.) $$Q_{ABC} = M(606{,}5 + 0{,}305 \,.\, t)\,.$$

Andererseits fand er:

(23.) $$c = M\left(1 + 0{,}4\,\frac{t}{(100)^2} + 0{,}9\,\frac{t^2}{(100)^3}\right);$$

woraus folgt:

(24.) $$Q_{AB} = \int_0^t c\,dt = M\left(t + 0{,}2\,\frac{t^2}{(100)^2} + 0{,}3\,\frac{t^3}{(100)^3}\right)\cdot$$

Substituirt man diese Werthe von Q_{ABC} und Q_{AB} in (20.), so folgt:

(25.) $$r = M\left(606{,}5 - 69{,}5\,\frac{t}{100} - 0{,}2\,\frac{t^2}{(100)^2} - 0{,}3\,\frac{t^3}{(100)^3}\right)\cdot$$

Uebrigens hat *Clausius* (I, pg. 217) an Stelle dieser complicirten Formel die einfachere

(26.) $$r = M(607 - 0{,}708 \,.\, t)$$

in Vorschlag gebracht, und gezeigt, dass diese letztere den *Regnault*'schen Beobachtungen (die von $t = 0$ bis $t = 200$ reichen) mit hinglänglicher Genauigkeit entspricht.

Tabelle der Functionen $p = \Pi(t)$, $\Omega(t)$, $r(t)$ für Wasser:

(27.)

t	p	$\frac{dp}{dt}$	ω*)	Ω	$\frac{r}{M}$
0°	4,6 Mill.	0,3 Mill.	0,001	210,661	606,50
15	12,6	0,8	0,001	79,347	596,07
30	31,5	1,8	0,001	33,267	585,62
50	91,9	4,5	0,001	12,049	571,66
100	760,0 = 1 Atm.	27,1	0,001	1,650	536,50
200	11688,9 Mill.	243,4	0,001	0,126	464,30

*) Es ist nämlich ω stets $= \frac{1}{1000}$, vgl. die Note pg. 124.

Aus dieser Tabelle*) erkennt man in der That, dass bei Temperaturen von 0^0 bis 30^0 das specifische Volumen ω der Flüssigkeit äusserst klein ist gegen das specifische Volumen Ω des Dampfes. Der Bruch $\frac{r}{M}$ kann die *specifische* Verdampfungswärme, nämlich diejenige der *Gewichtseinheit* genannt werden.

§ 41.

Das Verdampfungsgebiet. Die Curven constanter Temperatur.

Innerhalb des (von den Curven $BB' \ldots$ und $CC' \ldots$ begrenzten) Verdampfungsgebietes sind offenbar die Curven *constanter Temperatur* identisch mit denen *constanter Spannung*. Ein Unterschied tritt aber ein, sobald man die Curven in eines der angrenzenden Gebiete hinein verfolgt. Denn die einen sind dargestellt durch lauter horizontale Linien, die andern hingegen durch die Curven $ABCD$, $A'B'C'D'$, etc. (Fig. 31.).

Um den Zustand der gegebenen Substanz M längs einer Curve *constanter Temperatur*, z. B. längs der Linie $LBCR$ (Fig. 32) fortschreiten zu lassen, umgeben wir den die Substanz enthaltenden Apparat (Fig. 5, pg. 34) mit einer constanten Wärmequelle von der Temperatur t, und bewerkstelligen sodann eine Volumvergrösserung der gegebenen Substanz M dadurch, dass wir den (luftdicht schliessenden) Stempel allmählig emporziehen. Sobald der Stempel die Oberfläche der Flüssigkeit verlässt, wird das entstehende Vacuum augenblicklich von aufsteigendem Dampf occupirt. Ziehen wir den Stempel mehr und mehr empor, so wird die Masse M die Zustände $B\beta C$ des *Verdampfungsgebietes* (Fig. 32) durchlaufen, im Augenblick C vollständig in Dampf aufgehen, und endlich, falls wir den Stempel noch weiter emporziehen, die Zustände CR des *angrenzenden* Gebietes durchwandern.

Leicht lassen sich die *Maximalwerthe* erkennen, welche Spannung und Dichtigkeit des *Dampfes* längs der Linie

---

*) Diese Tabelle enthält nur wenige Notizen aus den Resultaten der reichhaltigen *Regnault*'schen Untersuchungen (Mém. d. l'Ac. d. sc. de Paris, XXVI). Vgl. auch *Zeuner*, Taf. II—V, wo die Differenz $\Omega - \omega$ mit u bezeichnet ist.

$LBCR$ anzunehmen im Stande sind. Drücken wir nämlich den Stempel von R aus wieder herunter, so werden Spannung und Dichtigkeit des Dampfes von R bis C offenbar *wachsen*, sodann aber von C bis B *constant* bleiben [vgl. (1.)]. Diese constanten Werthe dauern also fort bis zu dem Augenblick B, wo die zu verdichtende Materie, d. i. der Dampf *verschwindet*. Folglich repräsentiren jene constanten Werthe die *grössten*, welche Spannung und Dichtigkeit des Dampfes auf der gegebenen Linie $LBCR$ überhaupt anzunehmen im Stande sind. Jene constanten Werthe sind aber die [in (6.)] mit $\Pi(t)$ und $\Delta(t)$ bezeichneten.

(28. a) *Somit repräsentiren also* $\Pi(t)$ *und* $\Delta(t)$ *die Maximalspannung und die Maximaldichtigkeit des Dampfes für die gegebene Temperatur* t.

Analoges ergiebt sich andererseits für den tropfbar flüssigen Bestandtheil, nämlich der Satz,

(28. b) *dass* $\Pi(t)$ *und* $\delta(t)$ *die Minimalspannung und die Minimaldichtigkeit der tropfbarflüssigen Substanz für die Temperatur* t *bezeichnen.*

§ 42.

Das Verdampfungsgebiet. Die Dampfcurven oder Curven constanter Dampfmenge.

Es sei β (Fig. 32) ein beliebiger Zustand des Verdampfungsgebietes mit den Coordinaten v, t; ferner seien μ und M die in diesem Augenblick vorhandenen Quanta (Gewichtsmengen) von Flüssigkeit und Dampf. Alsdann ist [vgl. (2.) und (8.)]:

$$(29.)\qquad \begin{aligned} M &= \mu + \mathsf{M}, \\ v &= \mu\omega + \mathsf{M}\Omega, \end{aligned}$$

oder falls man nach μ, M auflöst:

$$(30.)\qquad \begin{aligned} \mu &= \frac{v - M\Omega}{\omega - \Omega}, \\ \mathsf{M} &= \frac{v - M\omega}{\Omega - \omega}. \end{aligned}$$

Nun ist Ω eine bestimmte *Function von* t; hingegen sind M, ω *Constante*, [vgl. (11.)]. Demgemäss wird die letzte Formel etwas deutlicher so zu schreiben sein:

$$(31.)\qquad \mathsf{M} = \frac{v - M\omega}{\Omega(t) - \omega},$$

oder auch so:

(32.) $$v = \mathsf{M}\Omega(t) + (M - \mathsf{M})\omega .$$

Diese Relation enthält die Constanten M, ω und die Variablen v, t, M; und sie wird also, falls man $\mathsf{M} =$ Const. setzt, den geometrischen Ort aller derjenigen Zustände (v, t) darstellen, in denen die Dampfmenge *dieselbe* ist. Mit andern Worten:

(33.) *Die Gleichung* (32.) *repräsentirt, falls man* $\mathsf{M} =$ *Const. setzt das System der Curven constanter Dampfmenge.*

Setzt man insbesondere $\mathsf{M} = 0$ oder $\mathsf{M} = M$, so erhält man im einen Fall:

$$v = M\omega ,$$

d. i. die *linke Grenzcurve*; im andern Fall:

$$v = M\Omega(t) ,$$

d. i. die *rechte Grenzcurve* [vgl. (10.)]. Diese Grenzcurven subsumiren sich also, was übrigens *a priori* zu übersehen war, den Curven constanter Dampfmenge als specielle Fälle.

Bei einer Curve constanter Dampfmenge, welche der rechten Grenzcurve *sehr nahe* liegt, kann offenbar ω vernachlässigt werden nicht nur gegen Ω, sondern auch gegen v; wodurch ihre Gleichung (32.) die einfachere Gestalt gewinnt:

(34.) $$v = \mathsf{M}\Omega(t) .$$

§ 43.

Das Verdampfungsgebiet. Die calorischen Curven.

Für eine Zustandsänderung (dv, dt) innerhalb des Verdampfungsgebietes ist $p = \Pi(t)$, also nach der allgemeinen Theorie:

(35.) $$\bar{d}Q = (a + t)\, dU ,$$

(36.) $$dU = \frac{1}{\mathfrak{A}} \frac{d\Pi(t)}{dt} dv + \frac{C_v}{a + t} dt ,$$ [vgl. (49. f, g) pg. 105]

wo U den Parameter der noch unbekannten *calorischen* Curven vorstellt.

Aus (36.) folgt für irgend ein Element*) der *linken Grenzcurve* AB (Fig. 33):

*) Die linke Grenzcurve AB ist eine vertikale Linie. Für jedes vertikale Linienelement ist aber offenbar $dv = 0$.

$$dU = \frac{C_v}{a+t}dt = \frac{c}{a+t}dt$$

also durch Integration über die ganze Strecke AB:

(36.a) $$U_B - U_A = \int_0^t \frac{c\,dt}{a+t},$$

wo die obere Grenze t die vertikale Coordinate von B oder β vorstellt, und c die Wärmecapacität der gegebenen Substanz M längs der linken Grenzcurve, also ihre Wärmecapacität im *tropfbar flüssigen* Zustande bezeichnet.

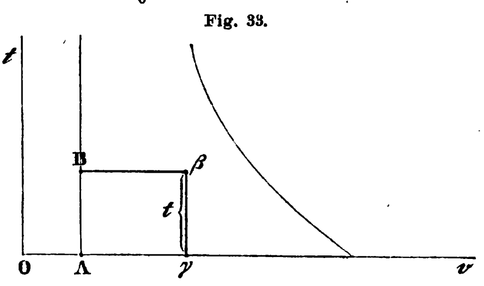


Fig. 33.

Andererseits folgt aus (36.) für irgend ein Element*) der *horizontalen Linie* $B\beta$:

$$dU = \frac{1}{\mathfrak{A}}\frac{d\Pi(t)}{dt}dv,$$

oder durch Integration über diese Linie:

(36.b) $$U_\beta - U_B = \frac{1}{\mathfrak{A}}\frac{d\Pi(t)}{dt}(v_\beta - v_B),$$

wo wiederum t die vertikale Coordinate von β bezeichnet.

Durch Addition von (36.a, b) entsteht:

$$U_\beta - U_A = \int_0^t \frac{c\,dt}{a+t} + \frac{1}{\mathfrak{A}}\frac{d\Pi(t)}{dt}(v_\beta - v_B).$$

Bezeichnet man die dem Punct β zugehörigen Werthe t, v_β, U_β kurzweg mit t, v, U, und beachtet, dass nach (11.) $v_B = M\omega$ ist, so folgt:

$$U = U_A + \int_0^t \frac{c\,dt}{a+t} + \frac{v - M\omega}{\mathfrak{A}}\frac{d\Pi(t)}{dt}.$$

oder falls man $\Pi(t)$ kurzweg mit p bezeichnet:

(37. a) $$U = U_A + \int_0^t \frac{c\,dt}{a+t} + \frac{v - M\omega}{\mathfrak{A}}\frac{dp}{dt}.$$

Diese Formel wird offenbar gültig sein für jede beliebige

*) Für ein *horizontales* Linienelement ist $dt = 0$.

Lage des Punctes $\beta(v, t)$, falls nur derselbe innerhalb des Verdampfungsgebietes liegt. Sie ist behaftet mit den Constanten $U_A, a, \mathfrak{A}, M, \omega$, ferner mit den früher besprochenen Functionen $p = \Pi(t)$, $c = c(t)$, im Grunde genommen also von folgender Gestalt:

$$U = \varphi(t) + v\psi(t)\,. \tag{37. b}$$

Diese Formel (37. a, b) *zeigt also, in welcher Weise der Parameter U der calorischen Curven abhängt von den Coordinaten v, t des betrachteten Punctes. Sie ververwandelt sich in die Gleichung einer solchen Curve, sobald man U =* Const. *setzt.*

Beiläufig sei bemerkt, dass die Formel (37. a) durch (12.) folgende Gestalt gewinnt:

$$U = U_A + \int_0^t \frac{c\,dt}{a+t} + \frac{r(v - M\omega)}{M(a+t)(\Omega - \omega)}, \tag{37. c}$$

und sodann durch (31.) folgende:

$$U = U_A + \int_0^t \frac{c\,dt}{a+t} + \frac{r\mathsf{M}}{M(a+t)}, \tag{37. d}$$

wo M die augenblicklich vorhandene *Dampfmenge* vorstellt.

Um die calorischen Curven näher kennen zu lernen*), notiren wir die aus (37. a) entspringenden Formeln:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial v} &= \frac{1}{\mathfrak{A}}\frac{dp}{dt} = \text{pos.}, \\ \frac{\partial U}{\partial t} &= \frac{c}{a+t} + \frac{v - M\omega}{\mathfrak{A}}\frac{d^2p}{dt^2} = \text{pos.} \end{aligned} \tag{38.}$$

Dass in der That diese Ausdrücke stets *positiv* sind, folgt theils aus theoretischen, theils aus empirischen Resultaten. Denn erstens ist $\frac{dp}{dt}$ = pos., [Satz (13.)]; zweitens ist $\frac{dp}{dt}$ wachsend bei wachsender Temperatur [Tabelle (27.)], mithin $\frac{d^2p}{dt^2}$ = pos.; drittens ist c = pos., [Formel (23.)]; und endlich ist offenbar $v > M\omega$, weil v durch die Abscisse $(O\gamma)$, hingegen $M\omega$ durch die Abscisse (OA) dargestellt wird (Fig. 33).

*) Bei dieser Untersuchung, und ebenso auch bei den folgenden Betrachtungen pg. 131—142 beschränken wir uns auf den Fall, dass die gegebene Substanz *Wasser* ist.

Sind nun (v, t) und $(v + dv, t + dt)$ zwei aufeinander folgende Puncte einer calorischen Curve $U =$ Const., so ist:

$$\frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial t} dt = 0,$$

mithin:

$$\frac{dt}{dv} = - \frac{\frac{\partial U}{\partial v}}{\frac{\partial U}{\partial t}},$$

also nach (38.):

(39.) $$\frac{dt}{dv} = \text{neg.}$$

Die calorischen Curven sind also fallende Curven, d. i. Curven, deren Ordinaten abnehmen, sobald man fortgeht von Links nach Rechts, in der Richtung des wachsenden v.

§ 44.

Das Verdampfungsgebiet. Vergleichung der calorischen Curven mit den Dampfcurven*).

Durch irgend einen Punct $\beta(v, t)$ des Verdampfungsgebietes (Fig. 33) seien zwei Curven gelegt, die calorische Curve und die Dampfcurve. Wir wollen untersuchen, welche von diesen beiden Curven die *steilere* ist, um sodann an die Beantwortung dieser Frage einen wichtigen physikalischen Satz anzuschliessen.

Beim Uebergang von $\beta(v, t)$ zu irgend einem Nachbarpunct $(v + dv, t + dt)$ nimmt der Parameter U einen Zuwachs dU an, welcher nach (37. d) den Werth hat:

$$dU = \frac{cdt}{a+t} + \frac{\mathsf{M}}{M} d\left(\frac{r}{a+t}\right) + \frac{rd\mathsf{M}}{M(a+t)};$$

dieser kann mit Rücksicht auf die Relation $M = \mu + \mathsf{M}$ (2.) auch so geschrieben werden:

$$dU = \frac{\mu}{M} \frac{cdt}{a+t} + \frac{\mathsf{M}}{M}\left[\frac{cdt}{a+t} + d\left(\frac{r}{a+t}\right)\right] + \frac{rd\mathsf{M}}{M(a+t)},$$

oder, falls man den in der eckigen Klammer befindlichen Ausdruck zur Abkürzung mit $\frac{Hdt}{a+t}$ bezeichnet, auch so:

(40.) $$dU = \frac{(\mu c + \mathsf{M}H)dt}{M(a+t)} + \frac{rd\mathsf{M}}{M(a+t}.$$

*) Vgl. die Note pg. 130.

Zugleich ist nach der für H gegebenen Definition:

$$\frac{H\,dt}{a+t} = \frac{c\,dt}{a+t} + d\left(\frac{r}{a+t}\right); \text{ folglich:}$$

(41.) $$H = \left(c + \frac{dr}{dt}\right) - \frac{r}{a+t}; \text{ folglich:}$$

(42.) $$H = \text{neg.}$$

Um nachzuweisen, dass der vorstehende Werth wirklich stets *negativ* ist, bedarf es einiger Rechnung. — Nach den Formeln (23.), (25.), (26.) ist:

(α.) $$c = M\left(1 + 0{,}4\,\frac{t}{(100)^2} + 0{,}9\,\frac{t^2}{(100)^3}\right),$$

ferner:

(β.) $$r = M\left(606{,}5 - 69{,}5\,\frac{t}{100} - 0{,}2\,\frac{t^2}{(100)^2} - 0{,}3\,\frac{t^3}{(100)^3}\right),$$

oder auch:

(γ.) $$r = M\left(607 - 70{,}8\,\frac{t}{100}\right).$$

Aus (α.), (β.) erhält man sofort:

(δ.) $$c + \frac{dr}{dt} = M\,.\,0{,}305;$$

ferner ist $a = 273$ (pg. 28). Somit folgt aus (41.):

(ε.) $$H = M\,.\,0{,}305 - \frac{r}{273+t},$$

oder, falls man für r den Werth (γ.) substituirt:

(ζ.) $$H = M\left(0{,}305 - \frac{607 - 0{,}708\,.\,t}{273+t}\right),$$

oder was dasselbe ist:

(η.) $$H = M\left(1{,}013 - \frac{800{,}3}{273+t}\right).$$

Hieraus erhält man folgende Tabelle (Clausius I, pg. 74):

(ϑ.)

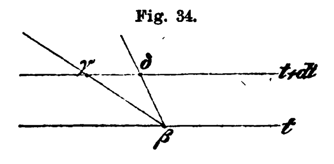
t	0	50	100	150	200
$\frac{H}{M}$	— 1,9	— 1,5	— 1,1	— 0,9	— 0,7

Die Function H oder $H(t)$ ist also in der That, wenigstens für das Temperaturintervall von 0 bis 200, *stets negativ.*

Solches constatirt, wollen wir nun die Formel (40.) zur Beantwortung der vorgelegten Frage benutzen. — Es seien (t) und ($t + dt$) zwei aufeinanderfolgende horizontale Linien, nämlich zwei Temperaturcurven mit den Parametern t und

$+ dt$, (Fig. 34). Ist β irgend ein Punct der Linie (t), und sind ferner γ und δ diejenigen Puncte, in welchen die Linie $(t + dt)$ von der durch β gelegten calorischen Curve und der durch β gelegten Dampfcurve geschnitten wird, *so ist zu untersuchen, welches von den beiden Linienelementen $\beta\gamma$, $\beta\delta$ das* s t e i l e r e *ist, oder (mit andern Worten) zu untersuchen, ob γ links von δ oder umgekehrt δ links von γ liegt.* Die Coordinaten von β wollen wir dabei bald mit v, t, bald ausführlicher mit v_β, t_β bezeichnen.

Fig. 34.



Geht man längs der *Dampfcurve* von β nach δ, so bleibt M constant; folglich wird nach (40.):

$$dU = \frac{(\mu c + \mathsf{M}H)dt}{M(a+t)},$$

oder ausführlicher geschrieben:

$$\frac{\partial U}{\partial v}dv + \frac{\partial U}{\partial t}dt = \frac{(\mu c + \mathsf{M}H)dt}{M(a+t)}$$

d. i.

$$(\Delta.) \qquad \frac{\partial U}{\partial v}(v_\delta - v_\beta) + \frac{\partial U}{\partial t}dt = \frac{(\mu c + \mathsf{M}H)dt}{M(a+t)}.$$

Geht man andererseits längs der *calorischen Curve* von β nach γ, so bleibt U constant; folglich wird:

$$dU = 0,$$

oder ausführlicher geschrieben:

$$\frac{\partial U}{\partial v}dv + \frac{\partial U}{\partial t}dt = 0,$$

d. i.

$$(\Gamma.) \qquad \frac{\partial U}{\partial v}(v_\gamma - v_\beta) + \frac{\partial U}{\partial t}dt = 0.$$

Aus (Δ.) und (Γ.) folgt durch Subtraction*)

$$(43.) \qquad \frac{\partial U}{\partial v}(v_\delta - v_\gamma) = \frac{(\mu c + \mathsf{M}H)dt}{M(a+t)},$$

und hieraus mit Rücksicht auf die Formel $\frac{\partial U}{\partial v} = \text{pos.}$ (38.):

$$(44.) \qquad \frac{v_\delta - v_\gamma}{\mu c + \mathsf{M}H} = \text{pos.}$$

Demgemäss wird v_δ bald grösser bald kleiner als v_γ sein,

*) Es ist nämlich zu beachten, dass die Grösse dt in beiden Formeln (Δ.) und (Γ.) *dieselbe* Bedeutung hat, nämlich den gegenseitigen Abstand der beiden horizontalen Linien in Fig. 34 darstellt.

je nach dem Vorzeichen des Nenners $\mu c + \mathsf{M}H$. Dieser aber kann in der That, weil nach (α.) und (ϑ.)

$$c = \text{pos.}$$
$$H = \text{neg.}$$

ist, *verschiedene* Vorzeichen besitzen, jenachdem von seinen beiden Gliedern μc und $\mathsf{M}H$ das eine oder das andere überwiegt. Wir haben somit zwei Fälle zu unterscheiden.

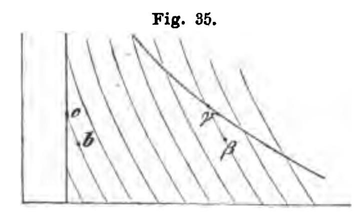
Erster Fall. Die calorische Curve wird *weniger steil* als die Dampfcurve sein, d. h. v_ϑ wird (entsprechend der Fig. 34) *grösser* als v_γ sein, sobald in jenem Nenner $\mu c + \mathsf{M}H$ das Glied μc überwiegt. Dieser Fall tritt ein, wenn von den beiden durch die Relation $M = \mu + \mathsf{M}$ verbundenen Grössen μ und M die erstere sehr nahe an M, die letztere sehr nahe an 0 liegt; und solches findet statt, sobald der betrachtete Punct $\beta(v, t)$ sehr nahe der *linken Grenzcurve* liegt.

Zweiter Fall. Die calorische Curve wird *steiler* als die Dampfcurve sein, d. h. v_ϑ wird (anders als in Fig. 34) *kleiner* als v_γ sein, sobald im Ausdruck $\mu c + \mathsf{M}H$ das Glied $\mathsf{M}H$ überwiegt. Dieser Fall tritt ein, wenn μ sehr klein, und M nahe an M liegt, d. i. wenn der Punct $\beta(v, t)$ nahe der *rechten Grenzcurve* sich befindet.

(45.) *Die calorischen Curven sind also weniger steil als die Dampfcurven in der Nähe der linken Grenzcurve, hingegen steiler als dieselben in der Nähe der rechten Grenzcurve.*

Diese Grenzcurven gehören aber selber, wie wir gesehen haben (pg. 128), zur Kategorie der Dampfcurven. Folglich sind die calorischen Curven auf der linken Seite des Verdampfungsgebietes *weniger steil* als die linke Grenzcurve, hingegen auf der rechten Seite jenes Gebietes *steiler* als die rechte Grenzcurve. Wir erhalten somit für die beiden Grenzcurven und das System der calorischen Curven*) die Zeichnung (Fig. 35).

Fig. 35.



*) Dass die calorischen Curven *fallende* sind, war schon durch den Satz (39) constatirt.

Soll der Zustand der gegebenen Substanz $M = \mu + \mathsf{M}$ längs einer *calorischen Curve* fortschreiten, etwa von β nach γ oder von b nach c (Fig. 35), so müssen wir die Substanz mit einer *adiathermanen Hülle* umkleiden, und sodann Compression oder Expansion bewerkstelligen*); und zwar werden wir in den genannten beiden Fällen jedesmal eine *Compression* anzuwenden haben; denn (nach Fig. 35) ist:

$$v_\beta > v_\gamma \quad \text{und:} \quad v_b > v_c \,.$$

Nun ist die augenblicklich vorhandene Dampfmenge M offenbar $= 0$ für alle Puncte der linken Grenzcurve, hingegen $= M$ für alle Puncte der rechten Grenzcure; während sie für alle Puncte zwischen diesen beiden Curven Werthe besitzt, die > 0 und $< M$ sind. Demgemäss finden zwischen den Werthen von M in β, γ und b, c die Relationen statt:

$$\mathsf{M}_\beta < \mathsf{M}_\gamma = M, \qquad \mathsf{M}_b > \mathsf{M}_c = 0\,.$$

Bei jener *Compression*, die erforderlich ist, um die von einer adiathermanen Hülle umschlossene Substanz von β nach γ zu bringen, wird also M *vergrössert*, — ein sehr merkwürdiges Resultat. Andrerseits erfolgt bei der *Compression*, welche nöthig ist, um die Substanz von b nach c zu bringen, eine *Verkleinerung* von M. Wir haben daher folgenden wichtigen Satz:

(46.) *Befindet sich die gegebene Substanz in irgend einem Zustande des Verdampfungsgebietes, umschlossen von einer adiathermanen Hülle, so wird die Menge des vorhandenen Dampfes bei eintretender Compression bald wachsen bald abnehmen, je nachdem der anfängliche Zustand der Substanz in der Nähe der rechten oder linken Grenzcurve liegt. — Selbstverständlich wird der Effect der umgekehrte sein, wenn man statt der Compression eine Expansion eintreten lässt.*

Repräsentirt z. B. der Punct γ (Fig. 35) den *anfänglichen* Zustand, so erfolgt (immer die Umkleidung mit einer adia-

*) Dabei kann etwa wieder benutzt werden der cylindrische Apparat (Fig. 5, pg. 34).

thermanen Hülle vorausgesetzt) durch *Expansion* ein Fortgang von γ nach β; so dass also die Substanz, welche im Zustande γ vollkommen dampfförmig, mithin auch vollkommen *durchsichtig* war, in Folge jener Expansion eine theilweise Condensation und die damit verbundene *wolkenartige Trübung* erfährt. Dass solches der Fall sein müsse ist zuerst von *Rankine* und *Clausius* (I, pg. 40) ausgesprochen, und später von *Hirn* (vgl. Verdet, pg. 251) experimentell bestätigt.

§ 45.

Das Verdampfungsgebiet. Die Wärmecapacität*).

Soll der Zustand der gegebenen Substanz $M = \mu + \mathsf{M}$ längs einer *calorischen Curve* fortschreiten, so haben wir die Substanz mit einer adiathermanen Hülle zu umkleiden, und sodann nur noch *mechanisch* einzuwirken, indem wir das Volumen vergrössern oder verkleinern. Soll hingegen die Substanz fortschreiten längs *irgend einer andern* in der vt Ebene gezeichneten Curve, so haben wir gleichzeitig *mechanisch* und *calorisch* einzuwirken, indem wir einerseits das Volumen verändern und gleichzeitig auch Wärme zu- oder abführen.

Im Allgemeinen entspricht daher jeder gegebenen Curve eine gewisse *Wärmecapacität*. Ist z. B. $\alpha\beta$ ein Element der Curve, und $\bar{d}Q = Q_{\alpha\beta}$ die Wärme, welche der Substanz beim Uebergange von α nach β zuzuführen ist, endlich $dt = t_\beta - t_\alpha$ der Temperaturunterschied in den Zuständen α und β, so wird

$$\frac{\bar{d}Q}{dt}$$

die dem Curvenelement $\alpha\beta$ entsprechende *Wärmecapacität* zu nennen sein (vgl. pg. 48). Demgemäss hat z. B. die einer *calorischen Curve* entsprechende Wärmecapacität den Werth 0, und die einer *Temperaturcurve* entsprechende den Werth ∞. Mit den Temperaturcurven sind aber die Curven *constanter Spannung* identisch, wenigstens innerhalb des hier betrachteten Verdampfungsgebietes. Es bleiben also nur noch übrig die *Dampfcurven* und die *Curven constanten Volumens;* für diese soll nun jene Capacität untersucht werden.

---

*) Vgl. die Note pg. 130.

Nach (31.) ist

$$\mathsf{M} = \frac{v - M\omega}{\Omega - \omega}; \tag{47.}$$

hieraus folgt, falls man ω (ebenso wie bisher) als eine *Constante* betrachtet:

$$d\mathsf{M} = \frac{dv}{\Omega - \omega} - \frac{v - M\omega}{(\Omega - \omega)^2}\frac{d\Omega}{dt}dt, \tag{48.}$$

oder was dasselbe ist:

$$d\mathsf{M} = \frac{dv}{\Omega - \omega} - \frac{\mathsf{M}}{\Omega - \omega}\frac{d\Omega}{dt}dt. \tag{49.}$$

Ferner ist nach (35.), (40.):

$$\bar{d}Q = \frac{\mu c + \mathsf{M}H}{M}dt + \frac{r}{M}d\mathsf{M}, \tag{50. a}$$

oder falls man für $d\mathsf{M}$ den Werth (49.) substituirt:

$$\bar{d}Q = \left(\frac{\mu c + \mathsf{M}H}{M} - \frac{r\mathsf{M}}{M(\Omega - \omega)}\frac{d\Omega}{dt}\right)dt + \frac{r}{M(\Omega - \omega)}dv. \tag{50. b}$$

Diese Formeln (50. a, b) haben die Gestalt:

$$\bar{d}Q = \varphi\,dt + \Phi\,d\mathsf{M},$$
$$\bar{d}Q = \psi\,dt + \Psi\,dv,$$

und gehen, falls man in der ersten $\mathsf{M} = \text{Const.}$, in der zweiten $v = \text{Const.}$ setzt, über in

$$\bar{d}Q = \varphi\,dt,$$
$$\bar{d}Q = \psi\,dt.$$

Folglich ist φ die Wärmecapacität längs der Curve $\mathsf{M} = \text{Const.}$, d. i. längs einer sogenannten *Dampfcurve,* und ψ die Wärmecapacität längs einer *Curve constanten Volumens.* Bezeichnen wir also diese Capacitäten respective mit C_d und C_v, so erhalten wir:

$$C_d = \frac{\mu c + \mathsf{M}H}{M}, \tag{51.}$$
$$C_v = \frac{\mu c + \mathsf{M}H}{M} - \frac{r\mathsf{M}}{M(\Omega - \omega)}\frac{d\Omega}{dt}.$$

Hieraus fliessen *speciellere* Formeln, gültig für die Puncte der linken oder rechten Grenzcurve, sobald man für μ, M das Werthsystem M, 0 oder das Werthsystem 0, M substituirt. Wir erhalten in solcher Weise

(52.)

für die Puncte der *linken* Grenzcurve:	für die Puncte der *rechten* Grenzcurve:
$C_d' = c$,	$C_d'' = H$,
$C_v' = c$,	$C_v'' = H - \frac{r}{\Omega - \omega} \frac{d\Omega}{dt}$.

Die beiden Grenzcurven sind nur zwei *Individuen* aus der Zahl der Dampfcurven. Die *speciellen* C_d in (52.) repräsentiren also die Wärmecapacitäten längs der linken und rechten Grenzcurve. Mit andern Worten: Jene *speciellen* C_d (52.) haben für die beiden *Grenzcurven* genau dieselbe Bedeutung, welche das *allgemeine* C_d (51.) für eine *beliebige* Dampfcurve besitzt. — Markiren wir also z. B. auf der rechten Grenzcurve zwei aufeinander folgende Puncte: α mit der senkrechten Coordinate t, und β mit einer *etwas grösseren* senkrechten Coordinate $t + dt$, so repräsentirt

$$C_d'' dt = H dt$$

diejenige Wärme, welche wir der Substanz beim Uebergange von α nach β von Aussen zuzuführen haben. Diese Wärmemenge ist aber eine *negative*, weil H negativ ist [vgl. (42.)]. Somit folgt der merkwürdige Satz:

(53.) *Soll die gegebene Substanz längs der rechten Grenzcurve von niederen zu höheren Temperaturen fortschreiten, so wird der Substanz keine Wärme zuzuführen, sondern vielmehr Wärme zu entziehen sein.*

Selbstverständlich ist dabei neben der Wärmeentziehung zugleich eine mechanische Einwirkung, nämlich Compression erforderlich.

Bezeichnen wir die den Wärmecapacitäten (52.) entsprechenden *specifischen Wärmen* mit $\mathfrak{C}_d'$, $\mathfrak{C}_d''$ und $\mathfrak{C}_v'$, $\mathfrak{C}_v''$, so entstehen die Formeln:

(54.)

für die Puncte der *linken* Grenzcurve:	für die Puncte der *rechten* Grenzcurve:
$\mathfrak{C}_d' = \frac{c}{M}$,	$\mathfrak{C}_d'' = \frac{H}{M}$,
$\mathfrak{C}_v' = \frac{c}{M}$,	$\mathfrak{C}_v'' = \frac{H}{M} - \frac{r}{M(\Omega - \omega)} \frac{d\Omega}{dt}$.

Denn es ist ja unter der specifischen Wärme nichts Anderes zu verstehen, als die Wärmecapacität bezogen auf die Gewichtseinheit (vgl. pg. 48).

§ 46.

Das Verdampfungsgebiet. Die Vorstellung von CagniardLatour*).

CagniardLatour ist durch Experimente, auf welche wir hier nicht weiter eingehen wollen (Pogg. Annalen, Erg. Bd. V, pg. 64), zu der Vorstellung gelangt, dass der Unterschied zwischen den Begriffen *tropfbarflüssig* und *dampfförmig* bei gewissen sehr hohen Temperaturen vollständig aufhöre, und dass z. B. der tropfbarflüssige und der dampfförmige Zustand des Wassers *eins und dasselbe* seien für $t \geqq 410$.

Wir wollen diese Vorstellung als richtig voraussetzen und die aus ihr entspringenden Consequenzen entwickeln. Zunächst folgt aus derselben, *dass die beiden Grenzcurven des Verdampfungsgebietes in der Höhe* $t = 410$ *zusammenfliessen*, dass mithin jenes Gebiet etwa die Gestalt $PQRA$ (Fig. 36, pg. 142) besitze. Gleichzeitig folgt, dass die den beiden Grenzcurven entsprechenden Functionen (54.):

$$\mathfrak{C}_d' \quad \text{und} \quad \mathfrak{C}_d''$$

für $t = 410$ *denselben* Werth annehmen müssen, und dass ferner die beiden andern Functionen (54.):

$$\mathfrak{C}_v' \quad \text{und} \quad \mathfrak{C}_v''$$

für $t = 410$ ebenfalls unter einander identisch werden müssen. — Nun ist nach (54.), (23.):

$$(55.) \qquad \mathfrak{C}_d' = \mathfrak{C}_v' = \frac{c}{M} = 1 + 0{,}4\,\frac{t}{(100)^2} + 0{,}9\,\frac{t^2}{(100)^3}\,,$$

für Temperaturen von 0 bis 200. Andererseits haben $\mathfrak{C}_d''$, $\mathfrak{C}_v''$ für dieses Temperaturintervall, nach den Rechnungen von *Clausius* und *J. J. Müller* folgende Werthe:

---

*) Vgl. die Note pg. 130.

(56.)

t	0	50	100	150	200
$\mathfrak{C}_d'' = \frac{H}{M}$	$-1,9$	$-1,5$	$-1,1$	$-0,9$	$-0,7$
$\mathfrak{C}_v''$	39,5	25,0	16,9	11,4	7,9

die zum Theil schon früher genannt sind*).

Nach Formel (55.) zu urtheilen, sind $\mathfrak{C}_d'$, $\mathfrak{C}_v'$ für $t = 410$ nur wenig von 1 verschieden. Aus jener *CagniardLatour*-schen Vorstellung folgt daher, dass die Functionen $\mathfrak{C}_d''$, $\mathfrak{C}_v''$ für $t = 410$ ebenfalls dem Werthe 1 sich nähern müssen, — was durch den Gang dieser Functionen in Tabelle (56.) einigermassen bestätigt wird**).

Um die Hauptsache hervorzuheben: Aus der *CagniardLatour*'schen Vorstellung folgt, dass die Function $\mathfrak{C}_d'' = \frac{H}{M}$ für $t = 410$ dem Werthe 1 sich nähert, dass mithin die Function H, welche im Intervall $t = 0 \ldots 200$ *negativ* ist, (56.), später *ihr Vorzeichen wechselt*, und für höhere Temperaturen *positiv* wird. Demgemäss bedürfen die früher aufgestellte Formel (42.), und mit ihr die Sätze (45.), (46.), (53.) einer gewissen Correction oder Modification.

Es sei, um die Ausdrucksweise zu erleichtern, Q derjenige Punct der Grenzcurve PQR (Fig. 36, pg. 142), in

*) In der That sind die von *Clausius* für $\mathfrak{C}_d'' = \frac{H}{M}$ berechneten Werthe schon früher (pg. 132) mitgetheilt worden. Andererseits sind die Werthe der Function $\mathfrak{C}_v'' = \frac{H}{M} - \frac{r}{M(\Omega - \omega)}\frac{d\Omega}{dt}$ von *J. J. Müller* berechnet, mit Benutzung der für Ω, r geltenden Formeln (16.), (25.).

**) Auf diese Uebereinstimmung hat zuerst *J. J. Müller* aufmerksam gemacht (Pogg. Annalen, Jubelband, pg. 233). *J. J. Müller* sagt daselbst, die Tabelle (56.) zeige, dass die Werthe von $\mathfrak{C}_v''$ bei wachsender Temperatur beständig abnehmen, um sich allmählig einem in der Nähe von 1 gelegenem Werthe anzuschliessen. Trage man die Werthe von $\mathfrak{C}_v''$ in ein Coordinatensystem ein, und verlängere man die gewonnene Curve über $t = 200$ hinaus, so stelle sich jener Grenzwerth 1 in der Nähe von $t = 400$ ein. Uebrigens hat *J. J. Müller* die Function $\mathfrak{C}_v''$ mit H bezeichnet, den Buchstaben H also in ganz *anderer* Bedeutung gebraucht, als im vorliegenden Werk geschehen ist.

welchem jene Function H das Vorzeichen wechselt, also derjenige Punct, in welchem $H = 0$ wird; so dass statt (42.) zu setzen ist:

(57.) $H =$ neg. längs PQ, $H =$ pos. längs QR.

Wie leicht zu übersehen, sind alsdann die Sätze (45.), (46.), (53.), soweit sie die *rechte Grenzcurve* betreffen, nur gültig für die *untere* Partie PQ derselben, hingegen in ihr Gegentheil zu verwandeln für die *obere* Partie QR jener Curve. Somit wird der Satz (45.) nach gehöriger Correction folgendermassen lauten:

(58.) *Am Rande $PQRA$ des Verdampfungsgebietes* (Fig. 36, pg. 142) *sind die calorischen Curven steiler als die Dampfcurven längs PQ, hingegen weniger steil als die Dampfcurven längs QR und längs RA.*

Beachtet man wiederum, dass die Grenzcurven PQR und RA nur Individuen sind aus der Zahl der Dampfcurven, so folgt aus diesem Satz, dass die calorischen Curven längs PQ *steiler*, hingegen längs QR und längs RA *weniger steil* sind als die Grenzcurven selber. Demgemäss werden die calorischen Curven etwa dargestellt sein durch das in Fig. 36 gezeichnete Curvensystem.

Ferner wird der Satz (46.) nach entsprechender Correction folgende Gestalt gewinnen:

(59. α) *Befindet sich die gegebene Substanz in irgend einem Zustande des Verdampfungsgebietes, umschlossen von einer adiathermanen Hülle, so wird bei eintretender Compression die Menge des vorhandenen Dampfes wachsen, falls der anfängliche Zustand in der Nähe von PQ liegt, hingegen abnehmen, wenn der anfängliche Zustand in der Nähe von QR oder RA liegt.*

Dieser Satz hängt so enge mit dem Lauf der calorischen Curven zusammen, dass man ihn aus Fig. 36 unmittelbar ablesen kann. Denn die Substanz ist (in Folge der umgebenden adiathermanen Hülle) gezwungen längs einer calorischen Curve fortzuschreiten; und wir können somit die durch eine Compression oder Expansion entstehende Zustandsänderung in jener Fig. Schritt für Schritt verfolgen. Es seien z. B. γ und γ' irgend zwei Puncte der rechten Grenzcurve,

γ gelegen auf der untern Strecke PQ, und γ' auf der obern Strecke QR, ferner seien $\gamma\beta$ und $\gamma'\beta'$ zwei unendlich kleine

Fig. 36.

Elemente der von γ und γ' aus in das Verdampfungsgebiet hineinlaufenden calorischen Curven. Alsdann wird, nach Fig. 36, der Uebergang von γ nach β durch *Expansion*, dagegen der Uebergang von γ' nach β' durch *Compression* zu bewerkstelligen sein. Beide Uebergänge sind aber *Condensations*processe; denn in den anfänglichen Zuständen γ und γ' ist die Substanz vollkommen in Dampf aufgelöst, während in den späteren Zuständen β und β' bereits ein Theil der Substanz tropfbarflüssig geworden ist.

(59. β) *Befindet sich also die von einer adiathermanen Hülle umschlossene Substanz in irgend einem Zustande der rechten Grenzcurve, so wird eine theilweise Condensation (und die damit verbundene wolkenartige Trübung) bald durch Expansion, bald durch Compression hervorzurufen sein, jenachdem jener Anfangszustand der untern Strecke PQ der Grenzcurve oder ihrer obern Strecke QR angehört.*

Und dies ist der obige Satz (59. α), oder wenigstens ein Theil desselben.

Endlich wird der Satz (58), nach Ausführung der gebotenen Umänderung, folgende Fassung erhalten:

(60) *Soll die gegebene Substanz längs der rechten Grenzcurve PQR von niederen zu höheren Temperaturen fortschreiten, so wird ihr längs des Weges PQ Wärme zu entziehen, hingegen längs des Weges QR Wärme zuzuführen sein.*

All' diese Sätze (58.), (59. α, β), (60.) gelten zunächst nur für *Wasser*, und basiren wesentlich auf dem (aus der *CagniardLatour*'schen Vorstellung gefolgerten) Verhalten der Function H (57.), nämlich darauf, dass diese Function mit wachsender Temperatur wächst, für niedrige Temperaturen negativ ist, dann ihr Vorzeichen wechselt und für höhere Temperaturen positiv wird.

Dasselbe Verhalten scheint die Function H aber auch für alle *übrigen* Substanzen zu besitzen, wie aus nachstehender Tabelle (Verdet, pg. 260) hervorgeht, in welcher die Werthe von $\frac{H}{M}$ für Wasser, Schwefelkohlenstoff, Aether u. s. w. für das Temperaturintervall $t = 0 \ldots 160$ der Reihe nach aufgeführt sind.

(61.)

t	0	40	80	120	160	200
Wasser*)	— 1,9	— 1,6	— 1,3	— 1,0	— 0,9	— 0,7
Schwefelkohlenstoff	— 0,184	— 0,171	— 0,164	— 0,163	— 0,157	
Aether	+ 0,116	+ 0,120	+ 0,128	+ 0,133		
Chloroform	— 0,107	— 0,047	+ 0,001	+ 0,050	+ 0,072	
Chlorkohlenstoff	— 0,044		— 0,012		+ 0,006	

Nur hat offenbar der Punct Q, welcher die rechte Grenzcurve in eine *untere* Strecke mit *negativem* H und in eine *obere* Strecke mit *positivem* H zerlegt, bei den verschiedenen Substanzen eine verschiedene Lage. Denn bei Wasser und Schwefelkohlenstoff liegt er, wie die Tabelle zeigt, *über* $t = 160$, so dass das ganze Intervall $t = 0 \ldots 160$ der *untern* Strecke angehört. Beim Aether hingegen liegt jener Punct Q, wie die Tabelle zeigt, *unterhalb* $t = 0$, so dass das ganze Intervall $t = 0 \ldots 160$ zur *obern* Strecke gehört. Endlich liegt der Punkt Q bei Chloroform zwischen $t = 40$ und $t = 80$, und bei Chlorkohlenstoff zwischen $t = 80$ und $t = 160$.

*) Die hier für Wasser angegebenen Zahlen sind aus der Tabelle pg. 132 durch *blosse Interpolation* abgeleitet.

Hieraus folgt z. B., dass ein gegebenes Quantum *Wasser*dampf und ein gegebenes Quantum *Aether*dampf, jedes von einer adiathermanen Hülle umschlossen gedacht, auf der rechten Grenzcurve und innerhalb des Temperaturintervalls $t = 0 \dots 160$ ein *entgegengesetztes* Verhalten zeigen werden. Da nämlich jenes Intervall beim *Wasser* zur *untern*, beim *Aether* hingegen zur *obern* Strecke der Grenzcurve gehört, so wird [Satz (59. β)] zur theilweisen Condensation (und zu der damit verbundenen wolkenartigen Trübung) beim *Wasser*dampf eine *Expansion*, beim *Aether*dampf hingegen eine *Compression* erforderlich sein. Dass solches wirklich der Fall, hat *Hirn**) experimentell constatirt (Verdet, pg. 251 und pg. 262).

§ 47.

Ueber gewisse approximative Gesetze.

Mehrfach ist auf empirischem Wege folgendes Gesetz aufgestellt worden:

(α.) *Gehen zwei verschiedene Substanzen unter demselben Druck aus dem flüssigen Zustand in den dampfförmigen über (schreiten sie also unter demselben Druck von der linken zur rechten Grenzcurve fort), so ist die Verdampfungswärme für die Volumeinheit des entstehenden Dampfes bei beiden Substanzen dieselbe.*

Obwohl nun dieses Gesetz höchstens ein approximatives sein kann [vgl. z. B. *Andrew's* Untersuchungen in Pogg. Annal., Bd. 75, pg. 335**)]; so mag es dennoch gestattet sein, die Consequenzen, zu denen dieses Gesetz hinleiten würde, nach dem Vorgange von *Clausius* (I, pg. 123) näher darzulegen.

Sollen zwei Substanzen M und M_1 unter dem *gegebenen* Druck p verdampfen, so sind dadurch die Temparaturen t und t_1, bei welchen diese Processe erfolgen, *mitbestimmt*. Ist etwa die Substanz M *Wasser*, so findet, wie wir früher gefunden haben (12.), zwischen p, t die Relation statt:

---

*) Vergl. pg. 136.

**) Vgl. auch die Fortschritte der Berliner Physikalischen Gesellschaft, Bd. IV, pg. 237.

$$(a+t)\frac{dp}{dt} = \frac{\mathfrak{A}r}{M(\Omega-\omega)},$$

oder falls man ω gegen Ω vernachlässigt:

$$(a+t)\frac{dp}{dt} = \frac{\mathfrak{A}r}{M\Omega};$$

während gleichzeitig eine analoge Relation auch stattfindet für die *andere* Substanz M_1.

Somit erhalten wir für die Substanzen M und M_1 die beiden Formeln:

$$(a+t)\frac{dp}{dt} = \frac{\mathfrak{A}r}{M\Omega}, \qquad (a+t_1)\frac{dp}{dt_1} = \frac{\mathfrak{A}r_1}{M_1\Omega_1}.$$

Nach dem vorangestellten Gesetz (α.) ist aber:

$$\frac{r}{M\Omega} = \frac{r_1}{M_1\Omega_1},$$

folglich

$$(a+t)\frac{dp}{dt} = (a+t_1)\frac{dp}{dt_1},$$

oder was dasselbe ist:

$$\frac{dt}{a+t} = \frac{dt_1}{a+t_1},$$

wo t und t_1 zu bezeichnen sein werden als die dem gemeinschaftlichen Druck p entsprechenden Siedepuncte der beiden Substanzen. Hieraus folgt durch Integration:

(β.) $\log(a+t) = \log(a+t_1) + K$, (für den gemeinschaftl. Druck p)

wo K eine noch zu bestimmende Constante vorstellt.

Ebenso wie t, t_1 die Siedepuncte der beiden Substanzen für den Druck p vorstellen, ebenso mögen s, s_1 die Siedepuncte der beiden Substanzen für den *speciellen* Druck $p = P$, d. i. für den Druck von 1 Atm. bezeichnen. Alsdann folgt aus (β.):

(γ.) $\log(a+s) = \log(a+s_1) + K$, (für $p = P$)

und nunmehr aus (β.) und (γ.):

(δ.) $$\log\frac{a+t}{a+s} = \log\frac{a+t_1}{a+s_1},$$

also folgender Satz:

> *Sind s und s_1 die Siedepuncte zweier Substanzen für den Druck von 1 Atm., ferner t und t_1 ihre Siedepuncte für einen* b e l i e b i g *gegebenen Druck p, so findet die Relation statt:*

$$(\varepsilon.)\qquad \frac{a+t}{a+s}=\frac{a+t_1}{a+s_1},$$

wo a die bekannte Constante (nämlich die Zahl 273) *bezeichnet.*

Ist die Substanz *M Wasser*, so ist nach der approximativen *Roche*'schen Formel (14.):

$$(\zeta.)\qquad \log\frac{p}{P}=\frac{\mathsf{A}(t-s)}{\mathsf{B}+(t-s)},$$

wo A, B *Constante* sind. Die analoge Formel für die andere Substanz M_1, nämlich zwischen p und t_1 wird entstehen, sobald man t aus (ε.) und (ζ.) eliminirt.

Zu diesem Zweck notiren wir die aus (ε.) entspringende Gleichung:

$$(\eta.)\qquad \frac{t-s}{a+s}=\frac{t_1-s_1}{a+s_1},$$

und führen eine neue Constante B_1 ein, mit B verbunden durch die Relation:

$$(\vartheta.)\qquad \frac{\mathsf{B}}{a+s}=\frac{\mathsf{B}_1}{a+s_1}.$$

Alsdann folgt aus (η.), (ϑ.) durch Addition:

$$(\iota.)\qquad \frac{\mathsf{B}+(t-s)}{a+s}=\frac{\mathsf{B}_1+(t_1-s_1)}{a+s_1},$$

und nunmehr aus (η.), (ι.) durch Division:

$$(\varkappa.)\qquad \frac{t-s}{\mathsf{B}+(t-s)}=\frac{t_1-s_1}{\mathsf{B}_1+(t_1-s_1)}.$$

Hiedurch aber geht die Formel (ζ.) über in:

$$(\lambda.)\qquad \log\frac{p}{P}=\frac{\mathsf{A}(t_1-s_1)}{\mathsf{B}_1+(t_1-s_1)}.$$

Die beiden Formeln (ζ.) und (λ.) machen in gleicher Weise den Siedepunct t der Substanz M und den Siedepunct t_1 der Substanz M_1 abhängig von dem stattfindenden Druck p. Mit andern Worten:

(μ.) *Wäre das vorangestellte Gesetz* (α.) *zuverlässig, und wäre die Roche'sche Formel* (ζ.) *gültig für Wasser, so würde diese Formel auch gültig sein für jede andere Substanz.*

§ 48.

Das Gebiet des überhitzten Dampfes, speciell für Wasser.

Nachdem wir im Vorhergehenden das Gebiet $ABRCP$ des *gesättigten* Dampfes betrachtet haben, wollen wir gegenwärtig noch einen Blick werfen auf das unendlich grosse weiter rechts liegende Gebiet des *überhitzten* Dampfes, (Fig. 37). Statt der Puncte β *links* von der rechten Grenzcurve PCR, wollen wir also jetzt die Puncte γ *rechts* von dieser Curve in Betracht ziehen.

Fig. 37.

Schreitet die gegebene Substanz von γ längs der Linie $\gamma C \beta$ nach β fort, so wird sie während der Zeit γC *vollständig dampfförmig* sein, vom Augenblick C an aber einer mehr und mehr zunehmenden *Condensation* unterliegen. Demgemäss pflegt man die Grenzcurve PCR die *Condensationsgrenze* zu nennen, das Gebiet links von dieser Curve das *Condensationsgebiet*, und das Gebiet rechts von derselben das *überhitzte Gebiet**).

Beachten wir, dass die gegebene Substanz M in den Puncten γ des *überhitzten* Gebietes ihrer ganzen Masse nach *dampf-* oder *gas*förmig ist, so entsteht die Vermuthung, dass sie in jenen Puncten dem *Mariotte*'schen Gesetz

$$\text{(M.)} \qquad vp = MR(a + t) \qquad \text{(für einen Punct } \gamma\text{)}$$

entsprechen werde. Diese Formel würde für diejenigen *speciellen* Puncte γ, welche auf der *Condensationsgrenze* PCR liegen, also z. B. für den Punct C die Gestalt annehmen:

$$\text{(M'.)} \qquad \Omega\Pi = R(a + t); \qquad \text{(für einen Punct } C\text{)}$$

denn für einen solchen Punct C ist nach unsern früher eingeführten Bezeichnungen: $p = \Pi = \Pi(t)$, $\frac{v}{M} = \Omega = \Omega(t)$.

---

*) Vergl. die in der Tafel pg. 118 zusammengestellten Bezeichnungen. — Dass wir gegenwärtig das *Gebiet des überhitzten Dampfes* kurzweg das *überhitzte Gebiet* nennen, dürfte wohl entschuldbar sein.

Diese speciellere Formel (M'.) ist aber, wie früher bemerkt*), nur für *niedrige* Temperaturen gültig; woraus folgt, dass die allgemeinere Formel (M.) im günstigsten Falle derselben Einschränkung unterliegt. Dass sie *nach* solcher Einschränkung aber wirklich gültig sei, ist häufig, namentlich auch von *Kirchhoff* (Pogg. Annalen, Bd. 103 pg. 184), supponirt worden. Dieser Supposition wollen wir beipflichten, also annehmen,

das Mariotte-GayLussac'sche Gesetz

$$(62.)\qquad \begin{aligned} vp &= MR(a+t)\,, \\ \Omega\Pi &= R(a+t) \end{aligned}$$

sei gültig für den ***unteren*** *Theil des überhitzten Gebietes;*

und nunmehr die aus dieser Annahme für jenen *unteren* Theil entspringenden Consequenzen zu entwickeln suchen.

Die Wärmecapacität des überhitzten Dampfes. — Nach der allgemeinen Theorie ist:

$$(63.)\qquad \bar{d}Q = (a+t)\,dU\,, \qquad \text{[vgl. (49. f) pg. 105]}$$

$$(64.)\qquad \mathfrak{A}\frac{\partial U}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial t}\,; \qquad \text{[vgl. (49. a) pg. 104]}$$

denn wir betrachten v, t als die independenten Variablen. Die letztere Formel nimmt, falls man für p den durch (62.) dargebotenen Werth substituirt, die Gestalt an:

$$\mathfrak{A}\frac{\partial U}{\partial v} = \frac{MR}{v}\,,$$

und liefert also:

$$U = \frac{MR}{\mathfrak{A}}\Big[\log v + \varphi(t)\Big]\,,$$

wo $\varphi(t)$ eine unbekannte Function der Temperatur bezeichnet. Mit Rücksicht hierauf folgt aus (63.):

$$\bar{d}Q = \frac{(a+t)MR}{\mathfrak{A}}\left[\frac{dv}{v} + \varphi'(t)\,dt\right],$$

oder falls man für $MR\ (a+t)$ und $MRdt$ die aus (62.) entspringenden Werthe vp und $d(vp)$ substituirt:

$$\bar{d}Q = \frac{pdv}{\mathfrak{A}} + \frac{(a+t)\varphi'(t)\,.\,d(vp)}{\mathfrak{A}}\,,$$

---

*) Vgl. (17.). Wir setzen im gegenwärtigen §. durchweg voraus, dass die gegebene Substanz *Wasser* oder *Wasserdampf* sei, wie solches durch die Ueberschrift des §. angedeutet wird.

oder falls man $(a+t)\varphi'(t)=\psi(t)$ setzt:

$$\bar{d}Q=\frac{pdv}{\mathfrak{A}}+\frac{\psi(t)\,.\,d(vp)}{\mathfrak{A}},$$

d. i.

(65.) $$\bar{d}Q=\frac{[1+\psi(t)]pdv+\psi(t)\,.\,vdp}{\mathfrak{A}}.$$

Andererseits ist nach (62.):

(66.) $$dt=\frac{pdv+vdp}{MR}$$

Durch Division von (65.), (66.) erhält man für die sogenannte *Wärmecapacität* C der gegebenen Substanz M (vgl. pg. 48) den Werth:

(67.) $$C=\frac{\bar{d}Q}{dt}=\frac{MR}{\mathfrak{A}}\frac{[1+\psi(t)]pdv+\psi(t)\,.\,vdp}{pdv+vdp};$$

und hieraus folgt sofort:

(68. a) $$C_p=\frac{MR[1+\psi(t)]}{\mathfrak{A}},$$

(68. b) $$C_v=\frac{MR\psi(t)}{\mathfrak{A}},$$

(68. c) $$C_p-C_v=\frac{MR}{\mathfrak{A}},$$

wo indessen $\psi(t)$ eine noch *unbekannte* Function der Temperatur ist.

Die innere Energie des überhitzten Dampfes. — Nach der allgemeinen Theorie ist:

$$dE=\mathfrak{A}\bar{d}Q-pdv; \quad \text{[vgl. pg. 100]}$$

hieraus folgt durch Substitution des Werthes (65.):

$$dE=\psi(t)\,.\,(pdv+vdp)=\psi(t)\,.\,d(vp),$$

also mit Rücksicht auf (62.):

(69. a) $$dE=MR\psi(t)dt,$$

oder mit Rücksicht auf (68. b):

(69. b) $$dE=\mathfrak{A}C_vdt.$$

Die Formeln (68. a, b, c) und (69. a, b) führen zu folgendem Satz:

70.) *Für* ***niedrige*** *Temperaturen sind die Energie E des überhitzten Wasserdampfes, sowie auch seine Wärmecapacitäten C_p, C_v nur Functionen der Temperatur.*

Demnach sind die Curven constanter Energie identisch mit den Temperaturcurven, im Systeme (v, t) also dargestellt durch horizontale gerade Linien.

Zwischen jenen drei Functionen E, C_p, C_v finden die Beziehungen statt:

$$C_p - C_v = \frac{MR}{\mathfrak{A}},$$

$$dE = \mathfrak{A} C_v dt,$$

wo M das Gewicht des Dampfes und R die Constante des Mariotte'schen Gesetzes (62.) *vorstellen.*

Relation zwischen der Wärmecapacität des überhitzten Dampfes und derjenigen des flüssigen Wassers. — Wir können die Energie der gegebenen Substanz M in irgend einem Puncte γ des überhitzten Gebietes (Fig. 37) mit Hülfe eines Weges $ABC\gamma$ berechnen, welcher von A bis B die vertikale linke Grenzcurve des Verdampfungs- oder Condensationsgebietes verfolgt, und von B aus horizontal fortläuft. Nach der allgemeinen Theorie ist nämlich:

$$E_B - E_A = S_{AB} + \mathfrak{A} Q_{AB},$$
$$E_C - E_B = S_{BC} + \mathfrak{A} Q_{BC};$$

ferner wird, weil die im überhitzten Gebiet befindliche horizontale Linienstrecke $C\gamma$, nach (70.), eine *Curve constanter Energie* ist:

$$E_\gamma - E_C = 0.$$

Durch Addition dieser drei Formeln folgt:

$$(71.) \qquad E_\gamma - E_A = S_{AB} + S_{BC} + \mathfrak{A} Q_{AB} + \mathfrak{A} Q_{BC}.$$

Nun ist nach der allgemeinen Theorie:

$$(\alpha.) \qquad S_{AB} = -\int_A^B p\,dv, \qquad S_{BC} = -\int_B^C p\,dv. \quad \text{[vgl. pg. 100]}$$

Die Strecke AB ist eine Curve constanten Volumens, andererseits die Strecke BC eine Curve constanter Temperatur und zugleich auch eine Curve constanten Druckes (pg. 117); folglich ist v constant längs AB, und p constant längs BC; folglich:

$$(\beta.) \qquad S_{AB} = 0, \qquad S_{BC} = -p\int_B^C dv.$$

Bezeichnen wir nun die vertikale Coordinate des Punctes γ mit t (Fig. 37), so ist längs BC: $p = \Pi = \Pi(t)$, nach (6.), und ferner nach (11.):

$$\int_B^C dv = v_C - v_B = M(\Omega - \omega);$$

folglich:

$$(\gamma.) \qquad S_{AB} = 0, \qquad S_{BC} = -M\Pi(\Omega - \omega).$$

Ferner ist nach (19.) und (21.):

$$(\delta.) \qquad Q_{AB} = \int_0^t c\,dt, \qquad Q_{BC} = r.$$

Die Substitution dieser Werthe (γ.), (δ.) in (71.) ergiebt:

$$(72.) \qquad E_\gamma - E_A = \mathfrak{A}\int_0^t c\,dt + \mathfrak{A}r - M\Pi(\Omega - \omega);$$

und diese Formel nimmt, wenn man die Energie E_γ des Zustandes γ kurzweg mit E bezeichnet, ausserdem aber ω gegen Ω vernachlässigt, mit Rücksicht auf (62.) folgende Gestalt an:

$$(73.) \qquad E - E_A = \mathfrak{A}\int_0^t c\,dt + \mathfrak{A}r - MR(a + t).$$

Hier sind M, R, a, $\mathfrak{A}$, E_A *Constante*, hingegen $c = c(t)$ und $r = r(t)$ *Functionen der Temperatur t des Punctes γ*; und es ist daher nach dieser Formel *E ebenfalls eine gewisse nur von t abhängende Function*, — ein mit (70.) in Einklang stehendes Resultat.

Lassen wir den Punct $\gamma(v, t)$ nach einer beliebigen Nachbarstelle $(v + dv, t + dt)$ übergehen, so wird die im Zustande γ vorhandene Energie E einen Zuwachs dE erhalten, der nach (73.) folgenden Werth hat:

$$(74.) \qquad dE = \mathfrak{A}c\,dt + \mathfrak{A}\,dr - MR\,dt.$$

Durch Combination von (74.) mit den beiden Formeln des Satzes (70.) folgt sofort:

$$(75.) \qquad C_v = c + \frac{dr}{dt} - \frac{MR}{\mathfrak{A}}, \qquad C_p = c + \frac{dr}{dt}.$$

Durch diese Relationen (75.) *sind also die beiderlei Wärmecapacitäten* C_p, C_v *des überhitzten Dampfes verbunden mit der Wärmecapacität* c *des tropfbar flüssigen Wassers und mit der sogenannten Verdampfungswärme* r, — *allerdings nur für niedrige Temperaturen.*

Wie schon früher bemerkt wurde, ist

$$c + \frac{dr}{dt} = M \,.\, 0{,}305 \tag{76.}$$ [vgl. pg. 132, form. (δ)]

Somit würde aus (75.) folgen:

$$\frac{C_p}{M} = 0{,}305 \,, \tag{77.}$$

während nach den Beobachtungen von *Regnault* diese specifische Wärme des überhitzten Dampfes für constanten Druck den Werth 0,475 besitzt. Dieser Mangel an Uebereinstimmung bedarf noch der Aufklärung. (Vgl. übrigens *Kirchhoff**), Pogg. Annal. Bd. 103, pg. 185.).

Schlussbemerkung. — Die Betrachtungen des gegenwärtigen §. setzen, ausser der allgemeinen Theorie, nur noch die Gültigkeit des *Mariotte-GayLussac*'schen Gesetzes voraus, und werden daher anwendbar sein auf jede *beliebige Substanz*, welche jenes Gesetz befolgt. So ergiebt sich z. B. mit Hinblick auf (70.) folgender Satz:

(78.) *Entspricht irgend eine Substanz (von sonst vielleicht ganz unbekannter Natur) dem Mariotte-GayLussac'schen Gesetz, so werden ihre Energie* E, *und ebenso auch ihre beiderlei Wärmecapacitäten* C_p *und* C_v *nur Functionen der Temperatur sein.*

---

*) *Kirchhoff* sagt daselbst: Dieser Mangel an Uebereinstimmung kann *entweder darin* liegen, dass der Wasserdampf, dessen specifische Wärme *Regnault* bestimmt hat, der Condensation zu nahe gewesen ist, als dass er dieselbe specifische Wärme besessen hätte, wie der sehr ausgedehnte Dampf, *oder darin*, dass auch bei niederen Temperaturen der Dampf in der Nähe der Condensation sich merklich anders als ein vollkommenes Gas verhält.

Sechstes Capitel.

Anwendung der allgemeinen Theorie auf den Schmelzprocess.

§ 49.

Die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Grösse des Druckes.

Wird Schnee oder gestossenes Eis in einem Gefäss über einer Flamme bis zum Schmelzen erwärmt, so sieht man ein hineingestecktes Thermometer bis 0 steigen, dann aber unveränderlich auf diesem Punct *beharren*, bis aller Schnee geschmolzen ist. Bei weiterer Wärmezuführung steigt das Thermometer wieder, bis die Flüssigkeit den Siedepunct erreicht; u. s. w. *Die Beobachtung zeigt also, dass die Temperatur constant bleibt, wenn man eine gegebene Eismasse unter dem Druck der Atmosphäre schmelzen lässt;* und Analoges wird ohne Zweifel auch dann stattfinden, wenn man statt des Druckes der Atmosphäre einen *andern* constanten Druck anwendet, oder wenn man statt des Eises eine *andere* Substanz nimmt.

Hieraus folgt, dass wir beim Schmelzprocess ganz ähnliche Betrachtungen anstellen können, wie früher beim Verdampfungsprocess, und dass wir z. B. dem damals gefundenen Satz:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\mathfrak{A} r}{M(a+t)(\Omega - \omega)}$$ [vgl. pg. 122, form. (12.)]

hier einen ähnlichen Satz zur Seite stellen können, der so lautet:

Lässt man den Schmelzprocess einer gegebenen Substanz M, ein Mal beim constanten Druck p, das andere

Mal beim constanten Druck $p + dp$ erfolgen, und sind t und $t + dt$ die jedesmaligen Temperaturen, so findet zwischen dp und dt die Relation statt:

$$(1.)\qquad \frac{dp}{dt} = \frac{\mathfrak{A}\varrho}{M(a+t)(\omega - \eta)}.$$

Hier bezeichnet ϱ die sogenannte Schmelzwärme, d. i. diejenige Wärme, welche der Substanz während des Processes (p, t) von Aussen zuzuführen ist; andererseits bezeichnen η und ω diejenigen specifischen Volumina, welche der feste und der flüssige Theil der Substanz während jenes Processes (p, t) besitzen.

Wir haben nun *zweierlei* Substanzen zu unterscheiden, nämlich solche (wie z. B. Wachs, Paraffin), deren Volumen während des Schmelzens *wächst*, und solche (wie z. B. Eis), deren Volumen während des Schmelzens *abnimmt**). Für die erstern ist: $\eta < \omega$, also nach (1.): $\frac{dp}{dt} =$ pos.; für die letztern $\eta > \omega$, mithin $\frac{dp}{dt} =$ neg. Also:

(2. α) *Bei Substanzen (wie Wachs, Paraffin), deren Volumen während des Schmelzens wächst, ist die Schmelztemperatur um so höher, je höher der Druck.*

(2. β) *Bei Substanzen hingegen (wie z. B. Eis), deren Volumen beim Schmelzen abnimmt, ist umgekehrt die Schmelztemperatur um so tiefer, je höher der Druck.*

Die dem Druck von 1 Atm. entsprechende Schmelztemperatur des *Eises* dient bekanntlich als unterer Fundamentalpunct der *Celsius*'schen Scala. Mit andern Worten:

(2. γ) *Unter der Temperatur $t = 0$ ist diejenige Schmelztemperatur des Eises zu verstehen, welche dasselbe besitzt für den speciellen Druck $p =$* 1 Atm.

Zur Erläuterung des Satzes (2. α) mag folgende nach den Beobachtungen von *Bunsen* zusammengestellte Tabelle dienen (Verdet, pg. 273, 274):

---

*) Bei *Eis oder Wasser* tritt bekanntlich unter dem Druck von 1 Atm. das Maximum der Dichtigkeit, mithin das Minimum des Volumens bei einer Temperatur von etwa 4 Grad ein.

(3. α)

Druck	Atmosphären						
	1	29	85	96	100	141	156
Schmelztemp. des Wachses	47,7	48,3		49,7		50,5	50,9
Schmelztemp. des Paraffins	46,3		48,9		49		

Der Satz (2. β) ist zuerst von *James Thomson* aufgestellt, sodann aber experimentell bestätigt worden durch *William Thomson* (Clausius I, pg. 91). *William Thomson* hat nämlich durch zahlreiche Versuche gefunden, dass die Schmelztemperatur des Eises von 0 auf — 0,0075, respective auf n(— 0,0075) hinabsinkt, sobald man den Druck von 1 Atm. auf 2 Atm., respective auf $(1 + n)$ Atm. anwachsen lässt (Verdet pg. 275). Bei seinen Versuchen variirte die Zahl n von 0 bis 20.

Um dieses *W. Thomson*'sche Ergebniss mit der theoretischen Formel (1.) zu vergleichen, multipliciren wir dieselbe mit $\frac{dt}{p}$, und erhalten:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mathfrak{A}\varrho\, dt}{M(a+t)(\omega-\eta)p}.$$

Bringen wir nun diese Formel in Anwendung *auf Eis und zwar auf das in* (2. γ) *genannte Werthsystem* $t = 0$, $p = 1$ Atm., so folgt:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mathfrak{A}\varrho\, dt}{Ma(\omega-\eta)\,1\,\text{Atm}}.$$

Substituiren wir hier für die specifischen Volumina ω, η des flüssigen Wassers und des Eises ihre Zahlenwerthe: $\omega = 0{,}001$, $\eta = 0{,}001087$, ferner den von *Regnault* für die Schmelzwärme ϱ gefundenen Werth: $\varrho = M.79$, endlich die Zahlenwerthe $\mathfrak{A} = 424$, $a = 273$, 1 Atm. $= 10334$, so folgt:

$$\frac{dp}{p} = \frac{(424)(79)\,dt}{(273)(-0{,}000087)(10334)} = -\frac{dt}{0{,}00733},$$

oder was dasselbe ist:

$$dt = -0{,}00733\,\frac{dp}{p},$$

eine Formel, die also nur gültig sein wird für das der Rechnung zu Grunde gelegte Werthsystem: $p = 1$ Atm., $t = 0$. Lässt man von hier aus den Druck um 1 Atm. wachsen, setzt man also $dp = 1$ Atm., so erhält man für den correspon-

direnden Zuwachs dt der Schmelztemperatur den Werth $dt = - 0{,}00733$; was in sehr gutem Einklang steht mit dem vorher erwähnten Ergebniss der *Thomson*'schen Versuche. Wir können somit für Eis folgende Tabelle notiren:

(3 β)

Druck	1 Atm.	2 Atm.	3 Atm.
Schmelztemperatur des Eises	0	— 0,007	— 0,014

Schliesslich seien noch die Versuche von *Mousson* erwähnt, (Verdet, pg. 277). Dieser zeigte, dass die Schmelztemperatur des Eises auf unter — 18 Grad hinabsinkt, sobald man einen Druck von etwa 13000 Atm. anwendet*).

§ 50.

Die Curven constanten Druckes für die Substanz HO (Eis, Wasser, Wasserdampf).

Verfolgen wir diese Curven bei der Substanz HO durch alle Aggregatzustände hindurch, so erhalten wir, wie leicht zu übersehen, Curven von der Form $abcdef$, (Fig. 38).

ab repräsentirt den Ausdehnungsprocess der noch *festen* Substanz (d. i. des Eises); bc den Schmelzprocess, also den Uebergang aus dem *festen* in den *liquiden* Zustand; cd den Ausdehnungsprocess der *liquiden* Substanz (d. i. des Wassers); de den Verdampfungsprocess, d. i. den Uebergang aus dem *liquiden* in den *dampfförmigen* Zustand; endlich repräsentirt ef den Ausdehnungsprocess der *dampfförmigen* Substanz**). Demgemäss können wir diese Processe

*) *Mousson* zeigte nämlich, dass Wasser unter Anwendung eines *sehr starken* Druckes bei — 18 Grad noch *flüssig* bleibt, und diesen Druck schätzte *Mousson* auf etwa 13000 Atm.

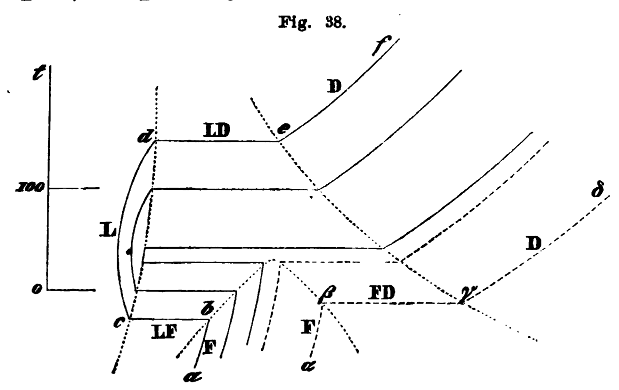
**) Beim Schmelzen des Eises findet eine *Verminderung* des Volumens statt; also ist der Schmelzprocess in der vt Ebene durch eine von *Rechts nach Links* laufende horizontale Linie bc dargestellt. Umgekehrt erfolgt beim Verdampfen des Wassers eine *Vergrösserung* des Volumens; daher ist der Verdampfungsprocess durch eine von *Links nach Rechts* laufende horizontale Linie de dargestellt. — Wenn wir andererseits die Processe ab, cd, ef, kurzweg *Ausdehnungsprocesse* genannt haben, so ist zu beachten, dass diese Ausdehnung beim Processe cd bald eine positive, bald eine negative ist. Denn die liquide Masse

(4.) ab, bc, cd, de, ef
(wie auch in der Fig. geschehen) charakterisiren durch Beifügung der Symbole:

F, FL, L, LD, D,

indem wir F, L, D, als Abbreviaturen wählen für die Worte: *fest*, *liquid*, *dampfförmig*.

Fig. 38.



Ist, wie wir voraussetzen wollen, der der Curve $abcdef$ entsprechende constante Druck grösser als 1 Atm., so liegt der Schmelzprocess bc *unterhalb* $t = 0$ (Tabelle pg. 156) und der Verdampfungsprocess de *oberhalb* $t = 100$ (Tabelle pg. 125). Construiren wir ferner diejenige Curve $abcdef$, für welche der Druck gerade $= 1$ Atm. ist, so wird bc in die Horizontale $t = 0$, und de in die Horizontale $t = 100$ fallen. (Diese zweite Curve ist in Fig. 38 ebenfalls angegeben). Gehen wir über zu kleineren und kleineren Werthen des Druckes, so werden die beiden horizontalen Strecken der Curve $abcdef$ immer näher an einander rücken, bis sie schliesslich bei einem gewissen Werthe ϖ des Druckes einander *unendlich nahe* sind. Die diesem Werthe ϖ entsprechende Curve, bei der eine solche unendliche Annäherung eintritt, wird gewissermassen die *letzte* der Curven $abcdef$ zu nennen sein, (sie ist in Fig. 38 ebenfalls angedeutet).

Lassen wir nun den Druck noch kleiner als ϖ werden, so nehmen die Curven constanten Drucks eine ganz andere

(das Wasser) hat das Minimum des Volumens bei etwa $t = 4$. — Vgl. übrigens die Fig. pg. 117, welche zu betrachten ist als ein *Theil* der gegenwärtigen.

Gestalt an, nämlich aller Wahrscheinlichkeit nach die Gestalt $\alpha\beta\gamma\delta$ (Fig. 38); wobei

(5.) $\alpha\beta, \quad \beta\gamma, \quad \gamma\delta$

respective durch

$F, \quad FD, \quad D$

charakterisirt sind, denn $\alpha\beta$ repräsentirt einen Ausdehnungsprocess der *festen* Substanz (des Eises), ferner $\beta\gamma$ einen Uebergang aus dem *festen* in den *dampfförmigen* Zustand, nämlich den Verdampfungsprocess des Eises, endlich $\gamma\delta$ den Ausdehnungsprocess der *dampfförmigen* Substanz. Die *erste* von diesen Curven $\alpha\beta\gamma\delta$ wird wahrscheinlich der *letzten* der Curven $abcdef$ sich unmittelbar anschliessen, (wie solches in Fig. 38. angedeutet ist; daselbst sind zur bessern Unterscheidung die Curven $abcdef$ in *gewöhnlicher* Weise, die Curven $\alpha\beta\gamma\delta$ hingegen *gestrichelt* dargestellt).

Bezeichnen wir die unendlich vielen Curven constanten Druckes der einen und andern Art mit*)

$$\begin{array}{ll} a\,b\,c\,d\,e\,f, & \alpha\,\beta\,\gamma\,\delta, \\ a'\,b'\,c'\,d'\,e'\,f', & \alpha'\,\beta'\,\gamma'\,\delta', \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \end{array}$$

so markiren sich im Ganzen *drei* Grenzcurven, respective gebildet von den Puncten:

$$(7.)\qquad \begin{array}{rl} \text{I}). & \ldots c\,c' \ldots d'\,d \ldots, \\ \text{II}). & \ldots \gamma\gamma' \ldots e'\,e \ldots, \\ \text{III}). & \ldots b\,b' \ldots \beta'\beta \ldots; \end{array}$$

(diese drei Grenzcurven sind in Fig. 38 *punctirt* gezeichnet).

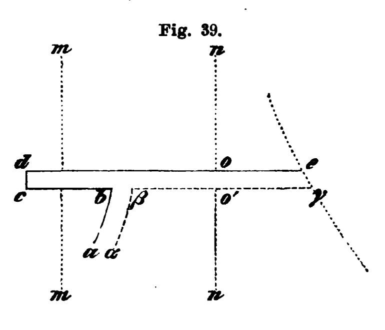
Nach den Beobachtungen von *CagniardLatour* hängen die beiden ersten Grenzcurven in einer Höhe von etwa $t = 410$ mit einander zusammen (vgl. pg. 142). Es wäre vielleicht annehmbar, dass alle *drei* Grenzcurven *eine einzige in sich zurücklaufende Curve* bilden; wozu allerdings der Nachweis von noch zwei weiteren Zusammenhängen erforderlich sein würde.

Insbesondere wollen wir noch die *letzte* der Curven

*) In Fig. 38 sind (um eine Ueberladung der Figur zu vermeiden) die Buchstaben a', b', c', d', e', f' und $\alpha', \beta', \gamma', \delta'$, *nicht* beigefügt. Doch wird man die so bezeichneten Puncte leicht erkennen. Denn die die Curven $a'b'c'd'e'f'$ und $\alpha'\beta'\gamma'\delta'$ sind analog respective mit den Curven $abcdef$ und $\alpha\beta\gamma\delta$.

abcdef und die *erste* der Curven $\alpha\beta\gamma\delta$ ins Auge fassen (Fig. 39). Den constanten Druck für die eine haben wir vorhin mit ϖ bezeichnet; und der Druck für die andere wird von ϖ nur unendlich wenig verschieden, also ebenfalls ϖ zu nennen sein. Die horizontalen Strecken bc, de, $\beta\gamma$ der beiden Curven bilden zusammen genommen eine Doppellinie*). Die dieser Doppellinie zugehörige Temperatur ist (wie bereits geometrisch aus ihrer horizontalen Lage ersichtlich) überall dieselbe, und mag τ heissen. Es sollen nun die numerischen Werthe von ϖ und τ berechnet werden.

Fig. 39.



Zu diesem Zwecke construiren wir die zur t Axe parallel laufende Linie mm, und denken uns in allen Puncten von mm die zugehörigen Werthe des Druckes durch Perpendikel auf der Ebene des Papiers dargestellt. Die Perpendikel des *untern* Theiles von mm (nämlich des *unterhalb der Doppellinie* gelegenen Theiles von mm) repräsentiren alsdann die den betreffenden Temperaturen entsprechenden *Schmelzdrucke*, und die Perpendikel des *oberen* Theiles von mm die den betreffenden Temperaturen entsprechenden *Verdampfungsdrucke***). Die Endpuncte der beiderlei Perpendikel bilden zwei Curven, welche über der Doppellinie sich schneiden; und das diesem Schnittpunct zugehörige Perpendikel repräsentirt das gesuchte ϖ, und die entsprechende Temperatur das gesuchte τ.

Bezeichnen wir nun die Perpendikel des *obern* Theiles von mm für $t = 1$, $t = 2$, respective mit p', p'', so ist nach den *Regnault*'schen Angaben***):

---

*) D. h. zwei Linien, die einander *unendlich nahe* liegen.

**) Man erkennt solches augenblicklich, wenn man das ganze *System* der Curven *abcdef* ins Auge fasst; denn die horizontalen Strecken *bc* dieser Curven repräsentiren lauter *Schmelzprocesse*, und die horizontalen Strecken *de* lauter *Verdampfungsprocesse* (vgl. Fig. 38).

***) *Regnault* Mém. d. l'Ac. d. sc. de Paris, XXVI, pg. 624. Vgl. auch *Kirchhoff*, Pogg. Ann., Bd. 103, pg. 209. — Beiläufig bemerkt, hätten diese Angaben (8.) mitaufgenommen werden können in unsere Tabelle pg. 125.

(8.) $t = 2, \quad p'' = 5{,}30$ Mill.,
$t = 1, \quad p' = 4{,}94$ Mill.;

und bezeichnen wir andererseits die Perpendikel des *unteren* Theiles von mm für $t = 0$, $t = -0{,}007$ respective mit p_0, p_1, so folgt aus der Tabelle pg. 156:

(9.) $t = 0, \quad p_0 = 760$ Mill. $= \alpha$ Mill.
$t = -0{,}007 = -\vartheta, \quad p_1 = 1520$ Mill. $= 2\alpha$ Mill.

wo ϑ und α zur augenblicklichen Abkürzung eingeführt sind. Auf diese Weise haben wir auf jeder der beiden Curven zwei bestimmte Puncte. Verbinden wir die beiden Puncte der einen Curve durch eine gerade Linie, und die beiden Puncte der andern ebenfalls durch eine gerade Linie, so werden diese beiden geraden Linien (nach gehöriger Verlängerung) einen Schnittpunct liefern, der mit grosser Annäherung als der *gesuchte* Schnittpunct der beiden Curven anzusehen ist.

Die dieser Construction entsprechende einfache Rechnung liefert für die dem Schnittpunct zugehörigen Grössen τ und ϖ die Werthe:

(10.) $$\tau = \frac{\vartheta\alpha - \vartheta(2p' - p'')}{\alpha + \vartheta(p'' - p')}, \quad \varpi = \frac{\vartheta\alpha(p'' - p') + \alpha(2p' - p'')}{\alpha + \vartheta(p'' - p')} \text{ Mill.},$$

oder weil die Grösse $\vartheta(p'' - p')$ gegen α verschwindend klein ist, folglich im Nenner fortgelassen werden darf:

(11.) $$\tau = \vartheta - \frac{\vartheta(2p' - p'')}{\alpha}, \quad \varpi = [\vartheta(p'' - p') + (2p' - p'')] \text{ Mill.},$$

oder nach Substitution der für p', p'', α, ϑ angegebenen Zahlenwerthe:

(12.) $$\tau = 0{,}007, \qquad \varpi = 4{,}58 \text{ Mill.}$$

Es ist also $\tau = \vartheta$ und $\varpi = 2p' - p''$, wie man solches aus der unmittelbaren Anschauung der angewandten Curven (nämlich aus dem sanften Ansteigen der einen und dem schroffen Fall der andern) *a priori* hätte entnehmen können.

§ 51.

Kirchhoff's Bemerkung.

Ziehen wir (Fig. 39) ausser der Linie mm noch eine zweite zur t Axe parallel laufende Linie nn oder $noo'n$, und stellen wir nicht nur in allen Puncten von mm, sondern

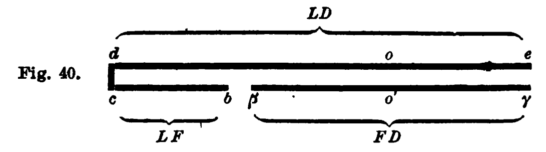
ebenso auch in allen Puncten von *nn* die zugehörigen Werthe des Druckes durch Perpendikel dar, senkrecht zur Ebene des Papiers, so erhalten wir im Ganzen zwei Curven, die eine schwebend über *mm*, die andere über *nn*. Die über *mm* schwebende Curve hat vertikal*) über der Doppellinie einen *Knick*, wie soeben dargelegt ist. Wir wollen nun untersuchen, ob Analoges vielleicht auch stattfindet bei der über *nn* schwebenden Curve. Sind nämlich p, $\frac{dp}{dt}$ und p', $\frac{dp'}{dt}$ die den Puncten o und o' (Fig. 39) entsprechenden Werthe des Druckes und seines Differentialquotienten nach der Temperatur, so ist allerdings

$$(13.)\qquad p = p' = \varpi,$$

möglicher Weise aber eine Ungleichheit vorhanden zwischen

$$(14.)\qquad \frac{dp}{dt} \text{ und } \frac{dp'}{dt}.$$

Fig. 40.



Die Processe bc, de, $\beta\gamma$ sind charakterisirt durch die Symbole FL, LD, FD, (Fig. 40). Bringen wir das Princip der Energie

$$dE = \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q$$

auf den Verdampfungsprocess de in Anwendung, so erhalten wir**):

$$E_e - E_d = -\int_d^e p\,dv + \mathfrak{A}\,Q_{de},$$

$$= -p\int_d^e p\,dv + \mathfrak{A}r,$$

also mit Rücksicht auf (13.):

$$(15.\ x)\qquad E_e - E_d = -\varpi M(\Omega - \omega) + \mathfrak{A}r;$$

---

*) Wir betrachten nämlich die Ebene des Papiers (Fig. 39) als *horizontal*, und die errichteten Perpendikel als *vertikal*.

**) Die hier anzustellenden Betrachtungen sind ganz analog mit den auf pg. 150, 151 *ausführlicher* dargelegten.

in analoger Weise erhalten wir für den Verdampfungsprocess $\beta\gamma$ die Formel:

$$(15.\ y) \qquad E_\gamma - E_\beta = -\varpi M(\Omega - \eta) + \mathfrak{A} r';$$

und in analoger Weise endlich für den Schmelzprocess bc die Formel:

$$(15.\ z) \qquad E_c - E_b = -\varpi M(\omega - \eta) + \mathfrak{A} \varrho\,.$$

Hier ist M das Gewicht der gegebenen Substanz; ferner bezeichnen η, ω, Ω ihre specifischen Volumina im festen, flüssigen und dampfförmigen Zustande; endlich repräsentiren r die *Verdampfungswärme* für den Process de, r' die *Verdampfungswärme* für den Process $\beta\gamma$, und ϱ die *Schmelzwärme* für den Process bc.

Der Punct d liegt unendlich nahe an c, mithin ist $E_d = E_c$; ebenso folgt: $E_e = E_\gamma$ und $E_b = E_\beta$. Hierdurch gewinnen die Formeln (15. x, y, z) folgende Gestalt:

$$(16.\ x) \qquad E_\gamma - E_c = -\varpi M(\Omega - \omega) + \mathfrak{A} r\,,$$

$$(16.\ y) \qquad E_\beta - E_\gamma = -\varpi M(\eta - \Omega) - \mathfrak{A} r',$$

$$(16.\ z) \qquad E_c - E_\beta = -\varpi M(\omega - \eta) + \mathfrak{A} \varrho\,;$$

und nunmehr folgt durch Addition aller drei Formeln:

$$(17.) \qquad 0 = 0 + \mathfrak{A}(r - r' + \varrho)\,,$$

d. i.

$$(18.) \qquad \mathfrak{A}(r' - r) = \mathfrak{A}\varrho\,.$$

Zufolge eines früher gefundenen Satzes (pg. 122) erhalten wir für den Verdampfungsprocess de die Relation:

$$(19.\ \alpha) \qquad \mathfrak{A} r = M(\Omega - \omega)(a + \tau)\frac{dp}{dt}\,,$$

und für den Verdampfungsprocess $\beta\gamma$ die analoge Relation:

$$(19.\ \beta) \qquad \mathfrak{A} r' = M(\Omega - \eta)(a + \tau)\frac{dp'}{dt}\,,$$

wo τ die beiden Processen gemeinschaftliche Temperatur und $\frac{dp}{dt}$, $\frac{dp'}{dt}$ die in (14.) genannten Grössen vorstellen. Substituiren wir nun die Werthe (19. α, β) in (18.), und vernachlässigen wir dabei ω, η gegen Ω, so folgt sofort:

$$(20.) \qquad M\Omega(a + \tau)\left(\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt}\right) = \mathfrak{A}\varrho\,,$$

oder weil, nach (12.), $\tau = 0{,}007$, mithin sehr klein gegen $a \doteq 273$ ist:

$$(21.) \qquad M\Omega a\left(\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt}\right) = \mathfrak{A}\varrho\,.$$

Diese Formel (21.), welche auf etwas anderem Wege schon von *Kirchhoff* abgeleitet wurde (Pogg. Annal., Bd. 103, pg. 206) zeigt, dass die Differentialquotienten $\frac{dp}{dt}$ und $\frac{dp'}{dt}$ *von einander verschieden* sind, zeigt also, dass jene zur Untersuchung vorgelegte [in Fig. 39 über *nn* schwebende] Curve einen *Knick* besitzt.

Uebrigens ist die Verschiedenheit zwischen den genannten Differentialquotienten eine sehr geringe. Substituiren wir nämlich in (21.) für $\mathfrak{A}$, a, Ω, ϱ ihre numerischen Werthe: $\mathfrak{A} = 424$, $a = 273$, $\Omega = 210{,}6$, $\varrho = M\,.\,79$, so folgt:

$$\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{424\,.\,79}{273\,.\,210{,}6},$$

d. i. (vgl. pg. 26):

$$\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{424\,.\,79}{273\,.\,210{,}6}\,\frac{\text{Mill.}}{13{,}596},$$

d. i.

$$(22.) \qquad \frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt} = 0{,}013 \text{ Mill.}$$

Dieser Unterschied ist [wie *Kirchhoff* (l. c. pg. 208) bemerkt] zu klein, als dass er sich mit Sicherheit aus den Versuchen von *Regnault* könnte erkennen lassen. Doch ist es [so fährt *Kirchhoff* fort] von Interesse, zu bemerken, dass aus den Zahlen, welche *Regnault* als die Resultate seiner Versuche angiebt, ein Unterschied $\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt} = 0{,}012$ Mill. von demselben Sinne und derselben Ordnung sich herausstellt, wie der von der Theorie geforderte.

Siebentes Capitel.

Anwendung der allgemeinen Theorie auf ein System verschiedener Substanzen. Erster Theil.

§ 52.

Ueber die Spannung eines Gasgemenges.

Das Dalton'sche Gesetz. — Das allgemeine Princip, nach welchem die Mischung gasförmiger Körper vor sich geht, lautet nach *Dalton* folgendermassen:

(1.) *Befinden sich mehrere Gase in demselben Gefäss (etwa in einem Glasballon), so nimmt jedes, unbekümmert um die übrigen, eine solche Spannung an, als ob es allein vorhanden wäre. Aus diesen Spannungen der einzelnen Gase ergiebt sich die Spannung des Gemenges durch Addition.*

Sind also $p', p'', p''', \ldots$ die Spannungen der *einzelnen* Gase, und p die Spannung des Gemenges, so ist:

$$p = p' + p'' + p''' + \cdots$$

Die Spannung p (die sogenannte *totale* Spannung) ist eine der Beobachtung unmittelbar zugängliche Kraft, nämlich identisch mit der auf die Gefässwandung ausgeübten Druckkraft. Dagegen sind die Spannungen $p', p'', p''', \ldots$ (die sogenannten *partiellen* Spannungen) *nicht unmittelbar*, sondern nur in sofern der Beobachtung zugänglich, als sie zusammengenommen die Spannung des Gemenges, d. i. den auf die Gefässwandung ausgeübten Druck liefern. Man kann daher die Spannung p als eine *effective* oder *wirkliche* Kraft, andrerseits aber die Spannungen $p', p'', p''', \ldots$ als *virtuelle* oder *eingebildete* Kräfte bezeichnen.

Es seien $m', m'', \ldots$ die Quantitäten (d. i. die Gewichte) der einzelnen Gase, ferner $R', R'', \ldots.$ die ihnen zugehörigen Constanten des *Mariotte-GayLussac*'schen Gesetzes (vgl. pg. 27), ferner sei v das Volumen des Gefässes und t die Temperatur. Nach dem *Dalton*'schen Gesetz (1.) wird alsdann m' die Spannung annehmen:

$$p' = \frac{m'R'(a+t)}{v}, \tag{2. α}$$

ferner m'' die Spannung:

$$p'' = \frac{m''R''(a+t)}{v}, \tag{2. β}$$

u. s. w., u. s. w. — Aus diesen virtuellen Spannungen $p', p'', \ldots$ erhält man die effective Spannung p des Gemenges durch Addition; also:

$$p = \frac{(m'R' + m''R'' + \cdots)(a+t)}{v}. \tag{3.}$$

Führt man zwei neue Constante M, R ein, indem man setzt

$$m' + m'' + \cdots\cdot = M,$$

$$\frac{m'R' + m''R'' + \cdots\cdot}{m' + m'' + \cdots} = R,$$

so nimmt die Formel (3.) die Gestalt an:

$$vp = MR(a+t), \tag{4.}$$

und zeigt also, *dass das Gasgemenge, ebenso wie ein einzelnes Gas, dem Mariotte-GayLussac'schen Gesetz gehorcht.*

Beiläufige Bemerkung. — Wir wollen aus den gegebenen Gasen $m', m'', \ldots$ durch willkührliche Theilungen und Mischungen n Portionen herstellen, und jede dieser Portionen in ein besonderes Gefäss einschliessen. Es seien $v_1, v_2, \ldots v_n$ die Volumina der einzelnen Gefässe; ferner sei durch die Formeln

$$(\alpha.) \quad \begin{aligned} m' &= \mu_1' + \mu_2' + \cdots + \mu_n', \\ m'' &= \mu_1'' + \mu_2'' + \cdots + \mu_n'', \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

die Art und Weise repräsentirt, in welcher die gegebenen Gase $m', m'', \ldots.$ auf die einzelnen Gefässe repartirt sind; endlich seien $p_1, p_2, \ldots p_n$ die in den einzelnen Gefässen entstehenden effectiven Spannungen.

Für das im Gefäss v_i enthaltene Gasgemenge $\mu_i' + \mu_i'' + \cdots\cdot$ erhalten wir alsdann, nach (3.), die Formel:

$$p_i = \frac{(\mu_i' R' + \mu_i'' R'' + \cdots)(a + t)}{v_i},$$

oder was dasselbe ist:

$$(\beta.) \qquad v_i p_i = (\mu_i' R' + \mu_i'' R'' + \cdots)(a + t).$$

Hieraus aber folgt durch Summation über $i = 1, 2, \ldots n$ mit Rücksicht auf (α.) sofort:

$$(\gamma.) \quad v_1 p_1 + v_2 p_2 + \cdots + v_n p_n = (m' R' + m'' R'' + \cdots)(a + t).$$

Demgemäss ist der Werth der Summe

$$v_1 p_1 + v_2 p_2 + \cdots + v_n p_n$$

unabhängig von der Art und Weise der ausgeführten Theilungen und Mischungen, desgleichen unabhängig von den Werthen der $v_1, v_2, \ldots v_n$.

Wir können also die räumliche Ausbreitung der gegebenen Gase $m', m'', \ldots$ (durch Theilung und Mischung) beliebig ändern, trotzdem wird die Summe der occupirten Volumina, jedes multiplicirt mit der in ihm vorhandenen effectiven Spannung, constant bleiben, — vorausgesetzt, dass wir stets und überall dieselbe Temperatur anwenden.

§ 53.

Ueber die Energie und Wärmecapacität eines Gasgemenges.

Nach gewöhnlicher Annahme sind die Gesetze für ein Gasgemenge (z. B. für atmosphärische Luft) dieselben, wie für ein einfaches Gas (z. B. Sauerstoff). Wir wollen dieser Annahme beipflichten, mithin voraussetzen,

(5.) *dass die im zweiten und dritten Capitel aufgestellten Gesetze ohne Unterschied gültig seien sowohl für einfache Gase, als auch für Gasgemenge.*

Ferner wollen wir in Analogie mit dem *Dalton*'schen Gesetz (1.) annehmen,

(6.) *dass die Energie eines Gasgemenges gleich sei der Summe der Energien seiner einzelnen Bestandtheile,*

eine Annahme, welche auch *Kirchhoff* gemacht hat*). Dem-

*) Genauer ausgedrückt, hat *Kirchhoff* diese Annahme gemacht für ein Gemenge von *Gas* und *Wasserdampf*, unter der Voraussetzung, letzterer sei so *stark verdünnt*, dass er sich wie ein *vollkommenes Gas* verhalte (Poggendorff's Annalen, Bd. 103, pg. 193).

gemäss hat die Energie H des vorhin betrachteten Gasgemenges $M = m' + m'' + \cdots$ den Werth:

$$(7.)\qquad \mathsf{H} = \eta' + \eta'' + \cdots,$$

wo $\eta', \eta'', \ldots$ diejenigen Energieen bezeichnen, welche die einzelnen Bestandtheile $m', m'', \ldots.$ besitzen *würden*, falls jeder derselben für sich allein vorhanden wäre.

Nach allgemeinem Satz (pg. 50, 51) ist aber die Energie eines Gases oder Gasgemenges *eine lineare Function der Temperatur mit constanten Coefficienten*, mithin:

$$(8.)\qquad \begin{aligned} \mathsf{H} &= Gt + H, \\ \eta' &= g't + h', \\ \eta'' &= g''t + h'', \\ &\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

wo $G, g', g'', \ldots, H, h', h'', \ldots$ Constanten sind, und t die Temperatur bezeichnet. Ferner ist zufolge jenes Satzes:

$$(9.)\qquad \begin{aligned} G &= \mathfrak{A} C_v = \frac{\mathfrak{A}}{k} C_p, \\ g' &= \mathfrak{A} c_v' = \frac{\mathfrak{A}}{k} c_p', \\ g'' &= \mathfrak{A} c_v'' = \frac{\mathfrak{A}}{k} c_p'', \\ &\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

wo $C_v, c_v', c_v'', \ldots.$ und $C_p, c_p', c_p'', \ldots.$ die Wärmecapacitäten von $M, m', m'', \ldots.$ für constantes Volumen und constanten Druck vorstellen, während $\mathfrak{A}$ das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit, und $k = 1,41\ldots$ ist. Durch Substitution der Werthe (8.) in (7.) erhalten wir:

$$Gt + H = (g' + g'' + \cdots)t + (h' + h'' + \cdots);$$

und aus dieser für jede beliebige Temperatur t gültigen Gleichung folgt sofort:

$$(10.)\qquad \begin{aligned} G &= g' + g'' + \cdots, \\ H &= h' + h'' + \cdots, \end{aligned}$$

also mit Rücksicht auf (9.):

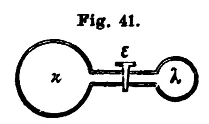
$$(11.)\qquad \begin{aligned} C_v &= c_v' + c_v'' + \cdots, \\ C_p &= c_p' + c_p'' + \cdots, \end{aligned}$$

in Worten ausgedrückt:

(12.) *Die Wärmecapacität eines Gasgemenges (bei constantem Volumen oder constantem Druck) ist gleich der Summe der (entsprechenden) Wärmecapacitäten seiner einzelnen Bestandtheile.*

Ueber die Diffusion zweier Gase. — Der zwischen zwei starren Gefässen $\varkappa$ und λ vorhandene Canal (Fig. 41.) sei vorläufig durch den Hahn ε geschlossen, und der ganze Apparat umkleidet mit einer adiathermanen Hülle. In $\varkappa$ seien m' Kilogramm Sauerstoff, in λ m'' Kilogramm Stickstoff enthalten, beide von gleicher Temperatur, aber verschiedener Spannung*). Oeffnet man nun den Hahn ε, so diffundiren die beiden Gase in einander, und zwar um so lebhafter, je grösser der Unterschied ihrer Spannungen war. Wir bezeichnen, wie nachstehendes Schema andeutet

Fig. 41.



(13.)
$$\begin{array}{|ccc|}
\hline
\underbrace{\alpha} & & \underbrace{\beta} \\
\left.\begin{matrix} m' \\ m'' \end{matrix}\right) & \text{———————} & m' + m'' \\
\hline
t_0 & & t_1 \\
\hline
\end{array}$$

irgend zwei Augenblicke *vor* und *nach* erfolgter Diffusion mit α und β, die entsprechenden Temperaturen mit t_0 und t_1, und stellen uns die Aufgabe, die zwischen diesen Temperaturen vorhandene Beziehung näher zu bestimmen.

Durch Anwendung des allgemeinen Princips der Energie erhalten wir für die Energie E des betrachteten (aus Sauerstoff und Stickstoff bestehenden) Systems die Formel:

$$E_\beta - E_\alpha = S_{\alpha\beta} + \mathfrak{A}\, Q_{\alpha\beta}\,,$$

wo $S_{\alpha\beta}$ und $Q_{\alpha\beta}$ die dem System während des Processes $\alpha\beta$ von Aussen zugeführten Quanta von Arbeit und Wärme vorstellen. Es ist aber

$$S_{\alpha\beta} = 0\,,$$

weil die Angriffspuncte der von Aussen einwirkenden Kräfte

---

*) Das eine Gas habe etwa eine Spannung von 1 Atm., das andere eine Spannung von 20 Atm.

in den Wandungen der starren Gefässe liegen, mithin keinerlei Verschiebung erleiden. Desgleichen ist:

$$Q_{\alpha\beta} = 0,$$

weil der Apparat umkleidet ist mit einer adiathermanen Hülle. Somit folgt:

$$E_\beta = E_\alpha. \tag{14.}$$

Sind nun

$$\eta' = g't + h',$$
$$\eta'' = g''t + h'',$$

die Energien, welche m' und m'' einzeln genommen bei einer gegebenen Temperatur t besitzen, und bezeichnet ferner

$$\mathsf{H} = Gt + H$$

die Energie des Gemenges $m' + m''$ bei eben derselben Temperatur, so ist offenbar:

$$E_\alpha = (g't_0 + h') + (g''t_0 + h''),$$
$$E_\beta = Gt_1 + H;$$

wodurch die Gleichung (14.) übergeht in:

$$Gt_1 + H = (g' + g'')t_0 + (h' + h''). \tag{15.}$$

Nach (10.) ist aber $G = g' + g''$ und $H = h' + h''$. Somit folgt:

$$t_1 = t_0, \tag{16.}$$

in Worten ausgedrückt:

(17.) *Werden zwei starre Gefässe, in denen verschiedene Gase von verschiedener Spannung enthalten sind, mit einander in Communication gesetzt, während der ganze Apparat mit einer adiathermanen Hülle umkleidet ist, so wird nach gegenseitiger Diffusion ein Gleichgewichtszustand eintreten, bei welchem die Temperatur genau dieselbe ist wie zu Anfang.*

Beiläufige Bemerkung. — Die in (15.) gefundene Gleichung

$$Gt_1 + H = (g' + g'')t_0 + (h' + h'') \tag{18.}$$

unterliegt keinem wesentlichen Bedenken; denn sie basirt auf dem allgemeinen Princip der Energie und auf dem Satz, dass die Energie eines Gases oder Gasgemenges eine lineare Function der Temperatur ist. Weniger zuverlässig aber erscheinen die Relationen $G = g' + g''$ und $H = h' + h''$; denn sie basiren auf der Hypothese (6.).

Mit Rücksicht hierauf sei bemerkt, dass jene Relationen *bewiesen* sein würden, sobald es gelingen sollte, den Satz (17.) auf experimentellem Wege zu constatiren für beliebig gegebene Anfangstemperaturen t_0. Denn alsdann würde aus diesem Satze folgen, dass in der Gleichung (18.) die Variable t_1 identisch ist mit der Variablen t_0. Hiedurch aber würde die Gleichung die Gestalt annehmen:

$$(16.) \qquad Gt_0 + H = (g' + g'')t_0 + (h' + h''),$$

und folglich die Relationen ergeben: $G = g' + g''$, $H = h' + h''$.

§ 54.

Die bei der mechanischen oder chemischen Vereinigung zweier Substanzen frei werdende Wärme*).

Bei der Vereinigung zweier Substanzen entsteht bald *Wärme* bald *Kälte*. So z. B. findet ersteres statt bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser, bei der Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff; hingegen letzteres bei der Auflösung von Salpeter in Wasser, überhaupt bei den sogenannten Kältemischungen.

Die anfängliche Temperatur t der beiden gegebenen Substanzen erleidet also durch ihre Vereinigung eine gewisse Veränderung. Wir werden daher den beiden Substanzen während oder nach ihrer Vereinigung eine gewisse (positive oder negative) Wärmemenge F zu *entziehen* haben, falls wir die anfängliche Temperatur t wieder herstellen wollen. Jene anfängliche Temperatur t oder (genauer ausgedrückt) die Temperatur t kurz vor der Vereinigung heisst die *Vereinigungstemperatur*. Ferner heisst F die *bei der Vereinigung frei werdende Wärme*. Diese letztere besitzt somit einen positiven Werth für Wasser und Schwefelsäure, hingegen einen negativen Werth für Wasser und Salpeter.

Kirchhoff hat wohl zuerst (Pogg. Annal. Bd. 103, pg. 203) bemerkt, dass nach den Principien der mechanischen Wärme-

---

*) Man pflegt zuweilen als *chemische* Vereinigungen alle diejenigen zu definiren, welche mit einer *Wärmeentwickelung* verbunden sind. Wollten wir dieser Definition beipflichten, so würde in der Ueberschrift des §. das Wort „*mechanisch*" zu streichen sein.

theorie die frei werdende Wärme F eine Function der Vereinigungstemperatur t sein müsse. Wir werden in den beiden folgenden §§. diese Abhängigkeit zwischen F und t — nach dem Vorgange *Kirchhoff's* — näher untersuchen. Das dabei anzuwendende Verfahren beruht im Wesentlichen auf folgender einfacher Betrachtung.

Die Energie E des gegebenen materiellen Systems ist nur abhängig vom *augenblicklichen* Zustande des Systems, also unabhängig von allen *früheren* oder *späteren* Zuständen. Sind mithin α und δ zwei gegebene Zustände des Systems, ferner E_α und E_δ die correspondirenden Werthe von E, so wird die Differenz $E_\delta - E_\alpha$ unabhängig sein von dem *Wege*, auf welchem das System aus dem Zustande α in den Zustand δ übergeht. Gelingt es also durch Anwendung verschiedener Wege verschiedene Ausdrücke für jene Differenz zu erhalten, so müssen diese Ausdrücke einander *gleich* sein. In solcher Weise können wir zu einer Gleichung gelangen, welche Aufschluss giebt über die zwischen F und t vorhandene Abhängigkeit. — Um genauer auf die Sache einzugehen, unterscheiden wir zwei Fälle.

§ 55.

Erster Fall: Die Vereinigung erfolgt bei constantem äussern Druck.

Um ein bestimmtes Beispiel vor Augen zu haben, wollen wir annehmen: es seien zwei Quantitäten Wasser und Schwefelsäure gegeben, jede enthalten in einer besondern Schaale, die Vereinigung erfolge durch Zusammenschütten und Umrühren, die frei werdende Wärme werde abgeleitet, bis die anfängliche Temperatur sich wieder herstellt, und der ganze Process finde statt unter *constantem äussern Druck*, etwa unter dem Druck der Atmosphäre.

Wir wollen im Ganzen *vier* Zustände in Betracht ziehen: α, β, γ, δ, und die erforderlichen Vorstellungen und Bezeichnungen durch folgendes Schema andeuten:

(20.)

α	β	γ	δ
m' — m' m'' — m''	) —	$m' + m''$ —	$m' + m''$
t_0	t	t	t_0
$\begin{cases} v_0' \\ v_0'' \end{cases}$	$\begin{rcases} v' \\ v'' \end{rcases}$	V	V_0

NB. Während des ganzen Processes $\alpha\beta\gamma\delta$ wird der äussere Druck p *constant* erhalten.

Im Anfangszustande α seien nämlich die gegebenen Substanzen m' und m'' von einander getrennt, beide von der Temperatur t_0. Sodann mögen sie, immer noch von einander getrennt, durch *Wärmezuführung* in einen neuen Zustand β von der Temperatur t versetzt werden. — Unmittelbar darauf erfolge ihre *Vereinigung* und zugleich die *Ableitung von soviel Wärme F*, als erforderlich ist, um die Temperatur t, welche im Zustande β vorhanden war, wieder herzustellen. Der in solcher Weise resultirende Zustand sei mit γ bezeichnet*). — Endlich mag das System**) $m' + m''$ aus dem Zustande γ durch *Wärmeentziehung* in einen Zustand δ versetzt werden, dessen Temperatur dieselbe wie in α, also $= t_0$ ist.

Während all' dieser Uebergänge $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$ soll der äussere Druck p constant bleiben (etwa gleich dem Druck der Atmosphäre). Hingegen ändern sich die Volumina; und die in dieser Beziehung erforderlichen Bezeichnungen sind in unserm Schema (20.) notirt. Wir haben nun die Epochen $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$ einzeln in Betracht zu ziehen.

Die Epoche $\alpha\beta$ der Temperaturerhöhung. — Das Princip der Energie, in Anwendung gebracht auf m', liefert:

---

*) Nach getroffener Festsetzung (pg. 170.) wird also die in den Zuständen β und γ vorhandene Temperatur t die *Vereinigungstemperatur*, und F die bei der Vereinigung *frei werdende Wärme* zu nennen sein.

**) Wir bezeichnen das gegebene System mit m', m'', so lange die beiden Substanzen noch von einander getrennt sind, hingegen mit $m' + m''$, sobald ihre Vereinigung erfolgt ist.

$$dE' = \partial S' + \mathfrak{A}\partial Q',$$
$$= -p dv' + \mathfrak{A}\frac{\partial Q'}{dt}dt,$$
$$= -p dv' + \mathfrak{A}c_p' dt,$$

wo alle der Substanz m' zugehörigen Grössen mit Accenten bezeichnet sind, so dass z. B. E' die Energie dieser Substanz m', und c_p' ihre Wärmecapacität bezeichnet. Durch Integration der letzten Formel über alle Zeitelemente der Epoche $\alpha\beta$ folgt*):

$$E_\beta' - E_\alpha' = -p(v' - v_0') + \mathfrak{A}\int_{t_0}^{t} c_p' dt.$$

Aehnlich erhält man für m'' die Formel:

$$E_\beta'' - E_\alpha'' = -p(v'' - v_0'') + \mathfrak{A}\int_{t_0}^{t} c_p'' dt;$$

und sodann durch Addition beider Formeln:

$$(21.)\quad E_\beta - E_\alpha = -p(v' + v'' - v_0' - v_0'') + \mathfrak{A}\int_{t_0}^{t}(c_p' + c_p'')dt,$$

wo E ohne (Accent) die Energie des *ganzen gegebenen Systems* vorstellt, während c_p' und c_p'' die Wärmecapacitäten der einzelnen Substanzen m' und m'' sind.

Die Epoche $\beta\gamma$ der Vereinigung. — Aus dem Princip der Energie folgt sofort:

$$E_\gamma - E_\beta = S_{\beta\gamma} + \mathfrak{A}Q_{\beta\gamma}.$$

Der Process $\beta\gamma$ ist ein unter *constantem* äusseren Druck stattfindender *tumultuarischer* Process, welcher mit dem Gleichgewichtszustand β beginnt und mit einem neuen Gleichgewichtszustand γ endigt. Die dem gegegebenen System während dieses Processes von Aussen zugeführte Arbeit ist (nach Satz, pg. 114) gleich der Abnahme des Volumens, multiplicirt mit der Grösse des constanten äusseren Druckes, also ist $S_{\beta\gamma} = (v' + v'' - V)p$. Andererseits ist dem gegebenen System während der Zeit $\beta\gamma$ die Wärmemenge F *entzogen* oder (was dasselbe sagen will) die Wärmemenge $-F$

*) Sowohl hier, wie auch bei den folgenden Formeln, sind stets die in (20.) notirten Bezeichnungen im Auge zu behalten.

zugeführt worden: folglich $Q_{\beta\gamma} = - F$. Man erhält also:

(22.) $$E_\gamma - E_\beta = -p(V - v' - v'') - \mathfrak{A}F.$$

Die Epoche $\gamma\delta$ der Temperaturerniedrigung. — In ganz analoger Weise, wie bei Betrachtung der Epoche $\alpha\beta$ findet man:

$$\begin{aligned} dE &= \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q, \\ &= -p\,dV + \mathfrak{A}\frac{\bar{d}Q}{dt}dt, \\ &= -p\,dV + \mathfrak{A}C_p\,dt, \end{aligned}$$

und hieraus durch Integration*):

$$E_\delta - E_\gamma = -p(V_0 - V) + \mathfrak{A}\int_t^{t_0} C_p\,dt,$$

oder was dasselbe ist:

(23.) $$E_\delta - E_\gamma = -p(V_0 - V) - \mathfrak{A}\int_{t_0}^{t} C_p\,dt,$$

wo C_p die Wärmecapacität der Substanz $m' + m''$ bezeichnet.

Zusammenfassung der erhaltenen Formeln. — Durch Addition der drei in (21.), (22.), (23.) erhaltenen Formeln

$$\begin{aligned} E_\beta - E_\alpha &= -p(v' + v'' - v_0' - v_0'') + \mathfrak{A}\int_{t_0}^{t}(c_p' + c_p'')\,dt, \\ E_\gamma - E_\beta &= -p(V - v' - v'') \qquad - \mathfrak{A}F, \\ E_\delta - E_\gamma &= -p(V_0 - V) \qquad - \mathfrak{A}\int_{t_0}^{t} C_p\,dt \end{aligned}$$

folgt sofort:

(24.) $$E_\delta - E_\alpha = -p(V_0 - v_0' - v_0'') - \mathfrak{A}F + \mathfrak{A}\int_{t_0}^{t}(c_p' + c_p'' - C_p)\,dt.$$

Wir können nun aber diese Differenz $E_\delta - E_\alpha$ auf unendlich viele Arten berechnen, indem wir den *Weg* von α nach δ variiren. Nehmen wir statt des soeben benutzten Weges $\alpha\beta\gamma\delta$ einen Weg $\alpha\beta_1\gamma_1\delta$, von jenem *nur* dadurch verschieden, dass die Temperatur in den intermediären Zuständen β_1, γ_1 nicht $= t$, sondern $= t + dt$ sein soll, so erhalten wir an Stelle der Formel (24.) folgende:

---

*) Vgl. die in (20.) notirten Bezeichnungen.

$$(25.)\qquad E_\delta - E_\alpha = -p(V_0 - v_0' - v_0'') - \mathfrak{A}(F + dF) + \mathfrak{A}\int_{t_0}^{t+dt}(c_p' + c_p'' - C_p)dt,$$

wo $F + dF$ für den Process $\beta_1\gamma_1$ dieselbe Bedeutung besitzt, welche F für den Process $\beta\gamma$ besass; *so dass also F und $F + dF$ die frei werdenden Wärmen respective für die Vereinigungstemperaturen t und $t + dt$ vorstellen.* Durch Subtraction von (24.), (25.) ergiebt sich:

$$(26.)\qquad 0 = -\mathfrak{A}dF + \mathfrak{A}(c_p' + c_p'' - C_p)dt,$$

und hieraus folgender Satz:

> *Werden zwei Substanzen m' und m'' unter einem constanten Druck p mit einander vereinigt, so wird die frei werdende Wärme F eine Function der Vereinigungstemperatur t sein. Für den Differentialquotienten dieser Function gilt die Formel:*
>
> $$(27.)\qquad \frac{dF}{dt} = c_p' + c_p'' - C_p,$$
>
> *wo c_p', c_p'' und C_p die Wärmecapacitäten der Substanzen m', m'' und der durch die Vereinigung entstandenen neuen Substanz $m' + m''$ vorstellen.*

Bemerkung. — Mit Hülfe der Formel (27.) hat *Kirchhoff* (Pogg. Annal. Bd. 104, pg. 614) den Werth von $\frac{dF}{dt}$ für den Fall bestimmt, dass m' durch *Wasser* (HO) und m'' durch *Schwefelsäurehydrat* ($SO_3 + HO$) dargestellt sind.

§ 56.

Zweiter Fall: Die Vereinigung erfolgt bei constantem Volumen.

Um ein bestimmtes Beispiel vor Augen zu haben, stellen wir uns folgende Aufgabe: Bei *constantem Volumen*, also innerhalb eines fest umgrenzten Raumes soll eine gegebene Quantität *Knallgas* durch Explosion (etwa vermittelst eines elektrischen Funkens) in *Wasserdampf* verwandelt, und die hiebei frei werdende Wärmemenge F näher untersucht werden.

Zur Behandlung dieser Aufgabe dienen analoge Operationen, wie vorhin, die wir andeuten durch folgendes Schema:

(28.)

α	β	γ	δ
m' — m'' —	$\left.\begin{matrix} m' \\ m'' \end{matrix}\right\}$ —	$m' + m''$ —	$m' + m'$
t_0	t	t	t_0

NB. Während des ganzen Processes $\alpha\beta\gamma\delta$ wird das Volumen *constant* erhalten.

Im Anfangszustande α besitze nämlich das gegebene Knallgas m', m'' die Temperatur t_0. Sodann mag dasselbe durch *Wärmezuführung* in einen Zustand β von der Temperatur t versetzt werden*). — — Unmittelbar darauf erfolge die *chemische Verbindung* (vermittelst eines elektrischen Funkens) und zugleich die *Ableitung von ebensoviel Wärme F*, als nöthig ist, um die Temperatur t, welche im Augenblick β vorhanden war, wieder herzustellen. Der in solcher Weise resultirende Zustand sei mit γ bezeichnet. — — Endlich mag nun das System $m' + m''$ aus dem Zustande γ durch *Wärmeentziehung* in einen Zustand δ versetzt werden, dessen Temperatur dieselbe wie im Augenblick α, also $= t_0$ ist.

Während all' dieser Processe $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$ soll das von dem System occupirte Volumen constant bleiben. — Wir haben nun die Epochen $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$ einzeln in Betracht zu ziehen.

Die Epoche $\alpha\beta$ der Temperaturerhöhung. — Nach dem Princip der Energie ist:

$$dE = \eth S + \mathfrak{A}\eth Q,$$
$$= -p dv + \mathfrak{A}\frac{\eth Q}{dt} dt,$$

*) Wir bezeichnen nämlich das gegebene aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehende System *vor* der chemischen Verbindung mit m', m'', hingegen *nach* derselben mit $m' + m''$; so dass also unter m', m'' *Knallgas*, andererseits aber unter $m' + m''$ *Wasserdampf* zu verstehen ist.

oder weil v constant, mithin $dv = 0$ bleibt:

$$dE = \mathfrak{A}\frac{\partial Q}{dt}dt = \mathfrak{A}C_v dt,$$

wo C_v die Wärmecapacität des Knallgases für constantes Volumen bezeichnet. Nach einem frühern Satz (pg. 168) ist aber die Wärmecapacität eines *Gasgemenges* gleich der Summe der Capacitäten der *einzelnen* Gase, mithin $C_v = c_v' + c_v''$, folglich:

$$dE = \mathfrak{A}(c_v' + c_v'')dt,$$

wo alsdann c_v' und c_v'' die Capacitäten von m' und m'' (einzeln genommen) sind. Durch Integration der letzten Formel über alle Zeitelemente der Epoche $\alpha\beta$ folgt:

$$(29.)\quad E_\beta - E_\alpha = \mathfrak{A}\int_{t_0}^{t}(c_v' + c_v'')dt.$$

Die Epoche $\beta\gamma$ der chemischen Verbindung. — Aus dem Princip der Energie folgt:

$$E_\gamma - E_\beta = S_{\beta\gamma} + \mathfrak{A}Q_{\beta\gamma}.$$

Nun ist $S_{\beta\gamma} = 0$, weil die Angriffspuncte der äussern Kräfte in den starren Wandungen des Gefässes liegen, also unverrückbar sind; andererseits ist $Q_{\beta\gamma} = -F$. Also:

$$(30.)\quad E_\gamma - E_\beta = -\mathfrak{A}F.$$

Die Epoche $\gamma\delta$ der Temperaturerniedrigung. — Durch analoge Betrachtungen, wie für die Epoche $\alpha\beta$, erhält man:

$$E_\delta - E_\gamma = \mathfrak{A}\int_{t}^{t_0}C_v dt,$$

oder was dasselbe ist:

$$(31.)\quad E_\delta - E_\gamma = -\mathfrak{A}\int_{t_0}^{t}C_v dt,$$

wo C_v die Wärmecapacität des entstandenen *Wasserdampfes* bezeichnet.

Zusammenfassung der erhaltenen Formeln. — Aus den Formeln (29.), (30.), (31.) erhalten wir durch Addition:

$$(32.)\quad E_\delta - E_\alpha = -\mathfrak{A}F + \mathfrak{A}\int_{t_0}^{t}(c_v' + c_v'' - C_v)dt.$$

Nehmen wir nun statt des Weges $\alpha\beta\gamma\delta$ einen andern Weg $\alpha\beta_1\gamma_1\delta$, der von jenem *nur* dadurch verschieden sein soll, dass die Temperatur der Zustände β_1, γ_1 nicht $= t$, sondern $= t + dt$ ist, so erhalten wir die analoge Formel:

$$(33.)\quad E_\delta - E_\alpha = -\mathfrak{A}(F + dF) + \mathfrak{A}\int_{t_0}^{t+dt}(c_v' + c_v'' - C_v)\,dt,$$

und nunmehr durch Subtraction von (32.), (33.):

$$(34.)\quad 0 = -\mathfrak{A}\,dF + \mathfrak{A}(c_v' + c_v'' - C_v)\,dt,$$

mithin folgenden Satz:

> *Lässt man eine gegebene Quantität Knallgas bei* ***constant erhaltenem Volumen*** v *(vermittelst eines elektrischen Funkens) in Wasserdampf übergehen, so wird die bei diesem chemischen Process frei werdende Wärmemenge F eine Function derjenigen Temperatur t sein, bei welcher man den Process einleitet. Für den Differentialquotienten dieser Function gilt die Formel:*
>
> $$(35.)\quad \frac{dF}{dt} = c_v' + c_v'' - C_v,$$
>
> *wo c_v', c_v'' die Wärmecapacitäten der beiden Bestandtheile des Knallgases, und C_v die Wärmecapacität des entstandenen Wasserdampfes bezeichnen.*

Die Capacitäten c_v' und c_v'' des Wasserstoffs und Sauerstoffs sind *constant* (vgl. pg. 51). Betrachtet man die Capacität C_v des Wasserdampfes ebenfalls als eine Constante, so folgt aus (35.) durch Integration:

$$(36.)\quad F = (c_v' + c_v'' - C_v)t + \text{Const.},$$

mithin:*

$$(37.)\quad F_1 - F = (c_v' + c_v'' - C_v)(t_1 - t),$$

wo alsdann F und F_1 diejenigen Wärmemengen repräsentiren, welche frei werden würden, falls man jenen chemischen Process ein Mal bei der Temperatur t, das andere Mal bei der Temperatur t_1 einleiten wollte. Diese Formel (37.) ist von *Kirchhoff* aufgestellt worden (Pogg. Annalen, Bd. 103, pg. 203, 204).

§ 57.

Ueber den Verdampfungsprocess der Schwefelsäure.

Es sei gegeben eine Schwefelsäure, die aus beliebigen Quantitäten *Wasser* (HO) und *Schwefelsäurehydrat* ($SO_3 + HO$) zusammengesetzt ist; und zwar sei

(38.) m' das Gewicht des *Wassers*,
m'' dasjenige des *Schwefelsäurehydrates*.

Alsdann repräsentirt $\frac{m''}{m'}$ den *Concentrationsgrad*, und umgekehrt $\frac{m'}{m''}$ den sogenannten *Verdünnungsgrad*. Letzterer sei bezeichnet mit x:

(39.) $$\frac{m'}{m''} = x$$

Bringen wir die gegebene Schwefelsäure $m' + m''$ in den cylindrischen Apparat (Fig. 5 pg. 34), und ziehen wir den die Flüssigkeit berührenden Stempel allmählig empor, so wird das entstehende Vacuum augenblicklich von aufsteigendem Dampfe occupirt. Dieser Dampf ist seiner chemischen Zusammensetzung nach *reiner Wasserdampf* (HO), besitzt aber, wie die Erfahrung zeigt, eine Spannung p, welche abhängt von der Temperatur t *und auch von dem augenblicklichen Verdünnungsgrade* x *der Schwefelsäure*; was angedeutet sein mag durch die Formel*):

(40. A) $$p = \pi(t, x).$$

Die Function $\pi(t, x)$ steht in einfacher Beziehung zu der früher betrachteten Function $\Pi(t)$. Letztere repräsentirt nämlich die Spannung des Dampfes über *reinem Wasser*, oder

*) Die Schwefelsäure übt nämlich, wie man zu sagen pflegt, auf den mit ihr in Berührung befindlichen Wasserdampf eine gewisse *Anziehung* aus, — eine Anziehung, welche (unter sonst gleichen Umständen) um so stärker ist, je concentrirter die Schwefelsäure. Demgemäss sind Dichtigkeit und Spannung des Wasserdampfs *um so geringer*, je höher der Concentrationsgrad, oder (was dasselbe) *je geringer* der Verdünnungsgrad der Schwefelsäure ist. D. h. die Function $p = \pi(t, x)$ *nimmt ab* mit *abnehmendem* x; sie wird also *wachsen* mit *wachsendem* x. — Selbstverständlich sind all' diese Bemerkungen nur als Erfahrungssätze anzusehen.

(was dasselbe ist) die Spannung des Dampfes über einer Schwefelsäure, deren Verdünnungsgrad $= \infty$ ist. Somit folgt:

$$\pi(t, \infty) = \Pi(t). \tag{40.B}$$

Ausserdem zeigt die Erfahrung*), dass $\pi(t, x)$ wächst mit wachsendem x, dass also

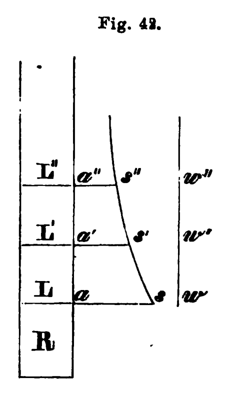
$$\frac{\partial \pi(t, x)}{\partial x} = \text{pos.} \tag{40.C}$$

ist. Hieraus folgt: $\pi(t, x) < \pi(t, \infty)$, also**) mit Hinblick auf (40.B):

$$\pi(t, x) < \Pi(t). \tag{40.D}$$

Um den Verdampfungsprocess der *Schwefelsäure* mit demjenigen des *reinen Wassers* zu vergleichen, wollen wir wiederum den cylindrischen Apparat (Fig. 5, pg. 34) anwenden, welcher beistehend (Fig. 42) von Neuem abgebildet ist. — Der Hohlraum R des Apparates mag successive ein Mal mit Schwefelsäure, das andere Mal mit Wasser gefüllt werden; jedesmal aber sei der ganze Apparat eingesenkt in eine Wärmequelle von der *constanten Temperatur* t.

Fig. 42.



Ziehen wir im Fall der *Schwefel*säure den Stempel aus der Lage L in die Lagen L', L'' und höher empor, so wird der Verdünnungsgrad x (in Folge ausscheidenden Wasserdampfes) *ab*nehmen, mithin die Spannung $p = \pi(t, x)$, ebenfalls *ab*nehmen, nach (40.C). Stellen wir also die Spannungen des Dampfes in den Augenblicken $L, L', L'', \ldots$ durch Ordinaten dar: as, $a's'$, $a''s'' \ldots$, senkrecht zur Cylinderwandung, so entsteht eine Curve $ss's'' \ldots$, *die ihrer Abscissenaxe $aa'a'' \ldots$ näher und näher kommt.*

Im Falle des *reinen Wassers* hingegen erhalten wir (bei gleichem Verfahren) statt der Curven $ss's'' \ldots$ *eine zur Ab-*

*) Vgl. die vorhergehende Note.

**) Absichtlich ist, um die Relation (40.D) im Auge zu behalten, die *grössere* Function mit Π, die *kleinere* mit π bezeichnet.

scissenaxe parallele Linie $ww'w''$ ..., deren Ordinate aw gleich $\Pi(t)$ ist.

Nach (40. D) ist unter allen Umständen $\pi(t, x) < \Pi(t)$; folglich sind die Ordinaten as, $a's'$, $a''s''$, ... der Curve $ss's''$ ... *durchweg kleiner* als die Ordinate aw der geraden Linie $ww'w''$ ....; wie solches auch in der Figur zur Anschauung gelangt. — Dass die in Betracht kommenden Unterschiede im Allgemeinen *nicht unbedeutende* sind, erhellt aus folgenden numerischen Angaben*) für den Specialfall $t = 7$:

(45.)

Werthe von π und Π für die specielle Temperatur $t = 7$.		
x	$\pi(t, x)$	$\Pi(t)$
$\frac{2 \cdot 9}{49}$	0,43 Mill.	7,41 Mill.
$\frac{4 \cdot 9}{49}$	1,51 Mill.	7,41 Mill.
$\frac{17 \cdot 9}{49}$	6,30 Mill.	7,41 Mill.

Für höhere Temperaturen sind die Unterschiede noch beträchtlicher.

Haben wir übrigens den Apparat (Fig. 42) mit *reinem Wasser* gefüllt, so wird die Linie $ww'w''$ ... nicht *in infinitum* der Abscissenaxe $aa'a''$ ... parallel bleiben, sondern nur so lange bis alles Wasser in Dampf aufgegangen ist**). Ist nämlich Λ diejenige specielle Lage des Stempels, bei welcher das letzte Flüssigkeitstheilchen in Dampf übergeht, so bleibt der Zustand des Dampfes *gesättigt*, mithin seine Spannung *constant*, $= \Pi(t)$, so lange der Stempel von L bis Λ geht***). Heben wir aber den Stempel aus der Lage Λ noch weiter empor, so wird der Zustand des Dampfes ein *überhitzter* werden, und seine Spannung *mehr und mehr abnehmen.* Demgemäss wird die Linie $ww'w''$ ... allerdings zwischen L und

*) Diese Angaben rühren her von *Regnault* (Ann. d. chim. et de phys. 3me sér., t. 15, pg. 173). Vgl. auch *Kirchhoff* (Pogg. Annal. Bd. 104, pg. 613).

**) Selbstverständlich wird bei dieser Betrachtung vorausgesetzt, dass der den Stempel enthaltende Cylinder (Fig. 42) unendlich lang sei.

***) L ist die *anfängliche* Lage des Stempels (vgl. Fig. 42).

Λ ihrer Abscissenaxe parallel laufen, hingegen von Λ an dieser Axe mehr und mehr sich nähern und allmählig zu Ordinaten hinabsinken, welche die Curve $ss's''\ldots$ schon viel früher durchlaufen hat. Wir bezeichnen die Linie oder Curve $ww'w''\ldots$ in diesem ihrem weiteren Verlaufe (der in Fig. 42 nicht mehr Platz gefunden hat) mit $W'W''\ldots$, und zwar der Art, dass der Punct W' gleiche Ordinate besitzen soll mit s', ebenso W'' mit s'', u. s. w.

Alsdann repräsentirt W' einen gewissen Dampfzustand, dessen Spannung gleich der gemeinschaftlichen Ordinate von W' und s', also $= a's'$ ist; während andererseits s' einen Zustand des über *Schwefelsäure* stehenden Dampfes andeutet, dessen Spannung ebenfalls $= a's'$ ist. Die Dampfzustände W' und s' sind also beide von *gleicher Spannung*, ausserdem aber, weil die Temperatur beständig constant, $= t$ bleiben sollte, auch beide von *gleicher Temperatur*. Folglich sind dieselben *identische Zustände* *). Folglich ist s', ebenso wie W' ein sogenannter *überhitzter* Zustand. — Analoges gilt von s'', W''; u. s. w.

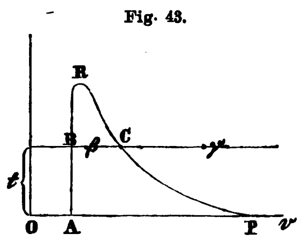
(44.) *Der Zustand eines über Schwefelsäure stehenden Wasserdampfes wird also stets ein überhitzter sein.*

Beiläufige Bemerkung. — Stellen wir sämmtliche Zustände, welche die *Gewichtseinheit Wasser* (d. i. ein Kilogramm Wasser) anzunehmen im Stande ist, in der vt Ebene dar, so erhalten wir in dieser Ebene verschiedene Gebiete, so z. B. das Verdampfungsgebiet $ABRCP$ und das weiter rechts liegende *überhitzte Gebiet*. Beide Gebiete sind getrennt durch die Curve PCR, welche wir die *rechte Grenzcurve* oder auch die *Condensationsgrenze* genannt haben (Fig. 43).

Zwei Puncte gleicher Horizontale innerhalb des Verdampfungsgebietes, wie z. B. β und C, repräsentiren Zustände, in denen die *Qualität* des Dampfes (seine Temperatur, Dichtigkeit und Spannung) dieselbe ist. Mit andern Worten: Zwei solche Puncte repräsentiren genau denselben Dampf-

*) Es ist wohl zu beachten, dass wir nur von den Zuständen des *Dampfes* sprechen. Denn ein Unterschied findet insofern statt, als wir im Augenblick W' *nur* Dampf, im Augenblick s' hingegen Dampf *nebst Schwefelsäure* vor uns haben.

zustand. Will man also Ueberflüssiges vermeiden, und alle Zustände des gesättigten Dampfes, jeden nur *einmal*, andeuten, so sind von allen Puncten des Verdampfungsgebietes nur die Puncte C, d. i. nur diejenigen erforderlich, welche auf der rechten Grenzcurve PCR liegen.



Die Gesammtheit aller gesättigten und überhitzten Zustände des Wasserdampfes wird also dargestellt sein theils durch die Puncte auf der Curve PCR, theils durch die Puncte rechts von dieser Curve.

Es seien v, t die Coordinaten irgend eines Punctes γ, rechts von der Curve PCR, (Fig. 43). Im Zustande γ ist offenbar die ganze gegebene Wassermasse in Dampf aufgelöst, mithin das *Volumen des Dampfes* gleich dem Volumen der ganzen Masse, d. i. $= v$. Andererseits ist im Zustande γ das *Gewicht des Dampfes* gleich dem Gewicht der ganzen gegebenen Masse, also*) $= 1$. Dividiren wir das Volumen des Dampfes durch sein Gewicht, so erhalten wir sein sogenanntes *specifisches Volumen*. Dieses letztere ist daher $= \frac{v}{1} = v$. Analoges gilt offenbar für alle andern Puncte *rechts* von der Curve PCR, und ebenso auch für die Puncte *auf* dieser Curve.

Wenn wir also vorhin bemerkten, dass sämmtliche Zustände des gesättigten oder überhitzten Dampfes theils durch Puncte auf der Curve PCR theils durch Puncte rechts von dieser Curve darstellbar seien, so können wir gegenwärtig noch hinzufügen, dass bei dieser Darstellung als Coordinaten fungiren: das specifische Volumen des Dampfes und seine Temperatur.

Die Coordinaten sind somit nur bedingt durch die *Qualität des Dampfes*; und wir können daher in unsere Zeichnung (Fig. 43) ohne Weiteres z. B. auch den Zustand eines Dampfes eintragen, der mit Schwefelsäure in Contact steht. Alsdann

*) Wir haben ausdrücklich vorausgesetzt, dass die gegebene Masse aus einer *Gewichtseinheit* Wasser bestehen solle.

werden wir nach (44.) einen Punct erhalten, der niemals *auf* der Curve PCR, sondern immer *rechts* von derselben liegt.

§ 58.

Das aus Schwefelsäure und Wasserdampf bestehende System.

Bestimmung des Gleichgewichtszustandes. — Sind im Innern eines geschlossenen Gefässes

$$\begin{aligned} &m' \text{ Kilogramm Wasser } (HO), \text{ und} \\ &m'' \text{ Kilogramm Schwefelsäurehydrat } (HO + SO_3) \end{aligned} \tag{45.}$$

enthalten*), so wird nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes die Masse m' aus zwei Theilen bestehen:

$$m' = M' + \mu', \tag{46.}$$

von denen der eine M' *dampfförmig* ist, während der andere μ' mit m'' zusammen eine *tropfbare Flüssigkeit* bildet. Diese Flüssigkeit wird zu bezeichnen sein als eine Schwefelsäure vom Verdünnungsgrade:

$$x = \frac{\mu'}{m''}. \tag{47.}$$

Das Volumen v des Gefässes zerfällt also in zwei Theile, nämlich in ein *oberes Volumen* O, welches von dem Dampfe M' occupirt ist, und in ein *unteres Volumen* U, welches occupirt ist von der Schwefelsäure $\mu' + m''$. Wir stellen uns die Aufgabe, alle den Gleichgewichtszustand betreffenden Grössen durch zwei independente Variable, etwa durch v, t, oder durch x, t auszudrücken.

Dabei wollen wir die bei der Mischung von Wasser und Schwefelsäurehydrat entstehende Contraction des Volumens, welche erfahrungsmässig nur klein ist, vernachlässigen, also annehmen, das Volumen der Mischung sei gleich der *Summe* der Volumina der beiden Bestandtheile. Sind mithin ω und σ die *specifischen* Volumina von Wasser und Schwefelhydrat, so wird das von der Schwefelsäure $\mu' + m''$ occupirte Volumen U den Werth besitzen:

---

*) Selbstverständlich setzen wir voraus, dass innerhalb des Gefässes ausser den gegebenen Substanzen m' und m'' *keine andere* Substanz (wie etwa Luft u. dgl.) enthalten sei.

(48.) $$U = \mu'\omega + m''\sigma$$

Auch wollen wir ω und σ als unabhängig von der Temperatur, überhaupt als *Constante* betrachten.

Ferner wollen wir voraussetzen, dass die gegebene Temperatur eine *niedrige* sei, und (ebenso wie früher, pg. 148) annehmen, *dass der Wasserdampf für niedrige Temperaturen dem Mariotte'schen Gesetz entspreche.* Alsdann wird das von dem Dampfe M' occupirte Volumen O mit seiner Spannung p und mit der Temperatur t verbunden sein durch die Relation:

(49. A) $$pO = \mathsf{M}'R'(a + t),$$

wo R' eine dem Wasserdampf eigenthümliche Constante vorstellt. Bezeichnen wir das *specifische* Volumen des Dampfes mit Ω, so ist: $O = \mathsf{M}'\Omega$, wodurch die vorstehende Relation folgende Gestalt gewinnt:

(49. B) $$p\Omega = R'(a + t).$$

Es sei nun v das Volumen des gegebenen Gefässes. Alsdann erhalten wir:

$$v = O + U = \mathsf{M}'\Omega + \mu'\omega + m''\sigma,$$

oder, weil [nach (46.), (47.)] $\mu' = m''x$ und $\mathsf{M}' = m' - m''x$ ist:

(50. a) $$v = (m' - m''x)\Omega + m''x\omega + m''\sigma.$$

Zugleich erhalten wir aus (49. B):

(50. b) $$\Omega = \frac{R'(a + t)}{p},$$

und endlich aus (40. A):

(50. c) $$p = \pi(t, x).$$

Betrachten wir die Function $\pi(t, x)$ *und die Constanten* $R', m', m'', \omega, \sigma$ *als bekannt, so bestimmen die Formeln* (50. a, b, c) *den in Rede stehenden Gleichgewichtszustand;* denn sie bestimmen die Werthe von x, p, Ω, sobald die Werthe von v, t gegeben sind.

Jedoch wollen wir im Folgenden nicht v, t, sondern x, t als *independente Variable* benutzen. Alsdann sind v, p, Ω, in Folge der Gleichungen (50. a, b, c), als *gewisse Functionen von* x, t zu betrachten*). Für diese Functionen erhalten wir aus (50. a) durch Differatiation die Relationen:

---

*) Bei den gegenwärtigen Betrachtungen bezeichnet also Ω nicht mehr die früher (pg. 119—125) besprochene Function $\Omega(t)$, sondern

$$\frac{\partial v}{\partial x} = (m' - m''x)\frac{\partial \Omega}{\partial x} - m''(\Omega - \omega),$$
$$\frac{\partial v}{\partial t} = (m' - m''x)\frac{\partial \Omega}{\partial t},$$

oder, falls wir (wie früher) ω gegen Ω vernachlässigen, und für Ω den Werth (50.b) substituiren:

$$(50.\mathrm{d})\qquad \begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial x} &= -\frac{R'(a+t)(m'-m''x)}{p^2}\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{R'(a+t)m''}{p}, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= -\frac{R'(a+t)(m'-m''x)}{p^2}\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{R'(m'-m''x)}{p}; \end{aligned}$$

und hieraus folgt, wenn wir die eine Formel mit $\frac{\partial p}{\partial t}$, die andere mit $-\frac{\partial p}{\partial x}$ multipliciren, und addiren:

$$(50.\mathrm{e})\qquad \frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{R'(m'-m''x)}{p}\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{R'(a+t)m''}{p}\frac{\partial p}{\partial t},$$

Der Verdampfungs- oder Condensations-Process. — Sind die gegebenen Substanzen m' und m'' eingeschlossen in den cylindrischen Apparat (Fig. 5, pg. 34), so wird die Menge des Dampfes wachsen oder abnehmen, jenachdem wir den Stempel heben oder senken. Wir wollen die Arbeit berechnen, welche bei einer solchen Bewegung des Stempels auf die Substanzen ausgeübt werden muss, und gleichzeitig auch die Wärme, welche zuzuführen ist, falls die Temperatur *constant* bleiben soll. Mit andern Worten: Wir wollen diejenige Arbeit und Wärme berechnen, welche dem System (m', m'') zuzuführen ist, wenn der Zustand des Systems fortschreiten soll längs einer *Curve constanter Temperatur.*

Nach der allgemeinen Theorie gelten für eine *beliebige* Zustandsänderung von (x, t) zu $(x + dx,\ t + dt)$ die Formeln:

$$(\mathrm{U.})\qquad dE = \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q,$$
$$(\mathrm{V.})\qquad \bar{d}S = -p\,dv = -p\left(\frac{\partial v}{\partial x}dx + \frac{\partial v}{\partial t}dt\right),$$
$$(\mathrm{W.})\qquad \mathfrak{A}\bar{d}Q = (a+t)\left[\left(\frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right)dx + \mathfrak{A}\frac{\partial U}{\partial t}dt\right];$$

(vgl. pg. 106)

---

vielmehr eine Function *zweier* Argumente t, x. — Ebenso wie die *Spannung* p des über Schwefelsäure stehenden Dampfes eine Function von t, x [nämlich $= \pi(t, x)$] ist, ebenso gilt Analoges auch vom *specifischen Volumen* Ω eines solchen Dampfes.

dabei bezeichnet E die *innere Energie* des gegebenen Systems, und dE den Zuwachs derselben während der betrachteten Zustandsänderung; andererseits repräsentiren $\eth S$ und $\mathfrak{A}\eth Q$ die dem System während jener Zustandsänderung zuzuführenden Quantitäten von Arbeit und Wärme.

Die allgemeinen Formeln (U.), (V.), (W.) sind anzuwenden auf den Fall *constant* bleibender Temperatur, d. i. auf eine Zustandsänderung von (x, t) zu $(x + dx, t)$. Für diesen Fall erhalten die Formeln (V.), (W.) die Gestalt:

$$\eth S = -p \frac{\partial v}{\partial x} dx,$$

$$\mathfrak{A}\eth Q = (a + t)\left(\frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right) dx;$$

und hieraus folgt mit Rücksicht auf (50. d, e):

$$\eth S = + \left[\frac{R'(a+t)(m' - m''x)}{p}\frac{\partial p}{\partial x} + R'(a+t)m''\right] dx,$$

$$\mathfrak{A}\eth Q = - \left[\frac{R'(a+t)(m' - m''x)}{p}\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{R'(a+t)^2 m''}{p}\frac{\partial p}{\partial t}\right] dx,$$

oder (was dasselbe) ist:

(51. a) $\eth S =$

$$= + \left[\frac{R'(a+t)(m' - m''x)}{m''}\frac{\partial \log p}{\partial x} + R'(a+t)^2 \frac{\partial \log (a+t)}{\partial t}\right] m'' dx,$$

(51. b) $\mathfrak{A}\eth Q =$

$$= - \left[\frac{R'(a+t)(m' - m''x)}{m''}\frac{\partial \log p}{\partial x} + R'(a+t)^2 \frac{\partial \log p}{\partial t}\right] m'' dx,$$

wo überall $p = \pi(t, x)$.

Hieraus aber folgt nach Formel (U.) sofort:

$$(51.\text{c}) \qquad dE = - R'(a+t)^2 \frac{\partial \log \left(\frac{p}{a+t}\right)}{\partial t} m'' dx,$$

wo wiederum $p = \pi(t, x)$.

Beachten wir, dass nach (46.), (47.)

$$(52.) \qquad \begin{aligned} \mu' &= m''x, & \mathrm{M}' &= m' - m''x, \\ d\mu' &= m''dx, & d\mathrm{M}' &= - m''dx, \end{aligned}$$

ist, so können wir die Formeln (51. a, b, c) auch so darstellen:

(53. a) $\quad \bar{d}S =$

$$= -\left[\frac{R'(a+t)(m' - m''x)}{m''}\frac{\partial \log p}{\partial x} + R'(a+t)^2 \frac{\partial \log (a+t)}{\partial t}\right] d\mathsf{M}',$$

(53. b) $\quad \mathfrak{A}\bar{d}Q =$

$$= +\left[\frac{R'(a+t)(m' - m''x)}{m''}\frac{\partial \log p}{\partial x} + R'(a+t)^2 \frac{\partial \log p}{\partial t}\right] d\mathsf{M}',$$

(53. c) $$dE = + R'(a+t)^2 \frac{\partial \log\left(\frac{p}{a+t}\right)}{\partial t} d\mathsf{M}',$$

wo überall $p = \varkappa(t, x)$.

Diese Formeln (51. a, b, c) *oder* (53. a, b, c) *enthalten die Lösung der gestellten Aufgabe.* Wollte man die Arbeit und Wärme und den Energiezuwachs haben für den *ganzen* Verdampfungsprocess, so würde zu integriren sein von $\mathsf{M}' = 0$ bis $\mathsf{M}' = m'$, d. i. von $\mu' = m'$ bis $\mu' = 0$, d. i. von $x = \frac{m'}{m''}$ bis $x = 0$. Diese Integration aber lässt sich in den Formeln (51. a, b, c) nicht weiter ausführen, weil $\varkappa(t, x)$ eine unbekannte Function ist.

Beiläufige Bemerkung. — Die Formeln (51. a, b, c) oder (53. a, b, c) sind offenbar anwendbar auf den Verdampfungs-Process von *reinem Wasser.* In diesem Fall ist die Spannung p nicht mehr $= \varkappa(t, x)$, sondern $= \Pi(t)$, mithin: $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$. Die Formeln (53. a, b, c) nehmen daher in diesem Falle folgende Gestalt an:

(54. a) $$\bar{d}S = - R'(a+t)^2 \frac{d \log (a+t)}{dt} d\mathsf{M}',$$

(54. b) $$\mathfrak{A}\bar{d}Q = + R'(a+t)^2 \frac{d \log p}{dt} d\mathsf{M}',$$

(54. c) $$dE = + R'(a+t)^2 \frac{d \log\left(\frac{p}{a+t}\right)}{dt} d\mathsf{M}',$$

wo überall $p = \Pi(t)$.

oder mit Rücksicht auf (50. b) auch folgende Gestalt:

(55. a) $$\bar{d}S = - R'(a+t) d\mathsf{M}',$$

(56. b) $$\mathfrak{A}\bar{d}Q = + R'(a+t) d\mathsf{M}' - R'(a+t)^2 \frac{d \log \Omega}{dt} d\mathsf{M}'.$$

(55. c) $$dE = - R'(a+t)^2 \frac{d \log \Omega}{dt} d\mathsf{M}'.$$

Dabei ist unter M' die Quantität (d. i. das Gewicht) des Dampfes, und unter Ω sein specifisches Volumen zu verstehen*).

§ 59.

Die bei der Mischung von Schwefelsäure und Wasser sich entwickelnde Wärme. Die erste Kirchhoff'sche Formel.

Schütten wir in eine gegebene**) Schwefelsäure $m' + m''$ eine sehr kleine Quantität Wasser $\eth m'$ hinein, so wird die dabei frei werdende Wärme ebenfalls sehr klein, also mit $\eth F$ zu bezeichnen sein. Ist E die Energie beider Substanzen

$$(56.)\qquad \eth m' \quad \text{und} \quad m' + m''$$

zusammengenommen, und sind E_α und E_β die Werthe von E *vor* und *nach* der Mischung, so ist:

$$\begin{aligned} E_\beta - E_\alpha &= S_{\alpha\beta} + \mathfrak{A}\, Q_{\alpha\beta}\,, \\ &= S_{\alpha\beta} - \mathfrak{A}\,\eth F\,. \end{aligned}$$

Die bei der Mischung eintretende Contraction (Volumverkleinerung) ist erfahrungsmässig nur gering, und mag vernachlässigt werden***). Alsdann ist $S_{\alpha\beta} = 0$, folglich:

$$(57.)\qquad E_\beta - E_\alpha = \mathfrak{A}\,\eth F.$$

Wir können nun die durch Mischung *vereinigten* Substanzen (56.) durch Verdampfung *wieder trennen*, und dieselben sodann durch geeignete Einwirkungen in ihren *anfänglichen* Zustand zurückversetzen. Dieser *Kreisprocess*, dessen nähere Betrachtung zur Bestimmung der frei gewordenen Wärme $\eth F$ (57.) von Nutzen ist, mag angedeutet sein durch folgendes Schema:

---

*) Uebrigens kann man zu diesen speciell auf *reines Wasser* bezüglichen Formeln (54. a, b, c) oder (55. a, b, c) bequemer gelangen, indem man ausgeht von den Betrachtungen auf pg. 128, 129, unter Hinzufügung des hier vorausgesetzten *Mariotte-GayLussac*'schen Gesetzes (49 A, B).

**) Unter der Schwefelsäure $m' + m''$ verstehen wir (ähnlich wie bisher) eine solche, welche aus m' Gewichtseinheiten Wasser und m'' Gewichtseinheiten Schwefelsäurehydrat besteht.

***) Ebenso wie früher, pg. 184.

(58.)

α	β	γ	α
$\left.\begin{matrix}\bar{d}m' \\ m'+m''\end{matrix}\right)$ —	$\bar{d}m'+m'+m''$ —	$\left(\begin{matrix}\bar{d}m' \\ m'+m''\end{matrix}\right.$ —	$\begin{matrix}\bar{d}m' \\ m'+m''\end{matrix}$
t	t	t	t

NB. { Während des Processes $\beta\gamma\alpha$ wird die Temperatur *constant* erhalten.

Die Epoche $\alpha\beta$ umfasst den schon besprochenen Mischungsprocess, welcher stattfindet unter constantem äussern Druck, etwa unter dem Druck der Atmosphäre. Auch soll die Temperatur t zu Anfang und zu Ende dieses Processes ein und dieselbe sein, indem die bei der Mischung frei gewordene Wärme $\bar{d}F$ während der Zeit $\alpha\beta$ bereits wieder abgeleitet ist.

Die im Augenblick β vorhandene Flüssigkeit $\bar{d}m'+m'+m''$ werde nun in ein luftdicht schliessendes Gefäss (etwa in den cylindrischen Apparat, Fig. 5, pg. 34) gebracht, und das Volumen dieses Gefässes, bei constant erhaltener Temperatur t, so weit *vergrössert*, bis die Wassermasse $\bar{d}m'$ in Form von Dampf aus der Flüssigkeit ausgeschieden ist. In diesem Augenblick mag der Dampf $\bar{d}m'$ von der unter ihm stehenden Flüssigkeit $m'+m''$ *getrennt* werden, etwa durch Zwischenschieben einer Scheidewand. Der hiedurch resultirende Zustand mag γ heissen. — — Im Zustand γ sind alsdann die beiden Substanzen $\bar{d}m'$ und $m'+m''$ von einander getrennt, jede eingeschlossen in ein besonderes Gefäss. Bei constant erhaltener Temperatur t mögen nun endlich die Volumina beider Gefässe so weit *verkleinert* werden, bis beide Substanzen in einen Zustand α gelangen, der mit ihrem anfänglichen Zustande α identisch ist.

Indem wir nun die einzelnen Epochen $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\alpha$ der Reihe nach in Betracht ziehen, wollen wir voraussetzen, dass die während der Zeit $\beta\gamma\alpha$ constant bleibende Temperatur t eine ziemlich *niedrige* sei. Der während des Processes $\alpha\beta\gamma\alpha$ zeitweilig auftretende Wasserdampf wird alsdann nach schon gemachter Annahme (49. A, B)

(59.) *dem Mariotte-GayLussac'schen Gesetz entsprechen,*

folglich eine Energie besitzen, die nur von seiner Temperatur abhängt. [Vgl. den Satz pg. 152.]

Die Epoche $\alpha\beta$ der Mischung. — Auf diese bezieht sich die schon angegebene Formel (57.):

$$(60.) \qquad E_\beta - E_\alpha = -\mathfrak{A}\,\eth F.$$

Die Epoche $\beta\gamma$ der Volumvergrösserung. — Der Energiezuwachs während dieses Verdampfungsprocesses ist nach (53.c):

$$(61.) \qquad E - E_\beta = + R'(a+t)^2 \frac{\partial \log\left(\frac{\pi}{a+t}\right)}{\partial t}\,\eth m',$$

wo $\pi = \pi(t, x)$ ist, und $x = \frac{m'}{m''}$ den Verdünnungsgrad der der Schwefelsäure $m' + m''$ bezeichnet.

Die Epoche $\gamma\alpha$ der Volumverkleinerung. — Während dieser sind $\eth m'$ und $m' + m''$ von einander getrennt, mithin auch getrennt zu behandeln.

Die Dampfmasse $\eth m'$ besitzt, weil sie kurz vorher mit Schwelsäure in Contact war, im Augenblick γ einen *überhitzten* Zustand, [vgl. (44.)]. Sie wird daher während der Volumverkleinerung $\gamma\alpha$ zunächst eine gewisse Strecke des *überhitzten* Gebietes durchlaufen, sodann in einem gewissen Augenblick λ die Condensationsgrenze passiren, und endlich im *Condensations*gebiet so weit fortschreiten, bis sie schliesslich im Augenblick α ihrer ganzen Masse nach tropfbar flüssig geworden ist. Die Epoche $\gamma\alpha$ zerfällt somit in zwei Abschnitte:

$$\gamma \;.\;.\;.\;.\; \lambda \;.\;.\;.\;.\; \alpha,$$

nämlich in den *Compressions*process $\gamma\lambda$ und in den *Condensations*process $\lambda\alpha$. Während des ersteren ist die Energie E' der Masse $\eth m'$ nur eine Function der Temperatur [nach (59.)], folglich *constant*, weil die Temperatur constant bleibt; somit ist:

$$E_\lambda' - E_\gamma' = 0.$$

Ferner ergiebt sich der dem Condensationsprocess $\lambda\alpha$ entsprechende Energiezuwachs direct durch Benutzung der Formel (54. c), nämlich*):

---

*) In jener Formel (54. c) bezeichnet dM' die *Zunahme* des Dampfes. Folglich ist im gegenwärtigen Fall $dM' = -\eth m'$. Denn die Menge des Dampfes ist zu Anfang der Zeit $\lambda\alpha$ gleich $\eth m'$, und zu Ende derselben gleich 0; so dass also in der That die Menge des Dampfes während dieser Zeit $\lambda\alpha$ um $-\eth m'$ anwächst.

$$E_\alpha' - E_\lambda' = - R'(a+t)^2 \frac{d \log\left(\frac{\Pi}{a+t}\right)}{dt} \partial m'.$$

Und durch Addition der beiden letzten Formeln folgt:

$$\text{(x.)} \qquad E_\alpha' - E_\gamma' = - R'(a+t)^2 \frac{d \log\left(\frac{\Pi}{a+t}\right)}{dt} \partial m'.$$

wo Π die bekannte Function $\Pi = \Pi(t)$ bezeichnet.

Andererseits erhalten wir, wenn E'' die Energie der Substanz $m' + m''$ vorstellt, die Formel:

$$\text{(y.)} \qquad E_\alpha'' - E_\gamma'' = 0\,.$$

Denn diese Substanz $m' + m''$ befindet sich bereits im Augenblick γ im tropfbar flüssigen Zustande, und erleidet daher während der Zeit $\gamma\alpha$ nur eine minimale Volumverkleinerung, und demgemäss auch nur eine minimale Energieveränderung.

Endlich erhalten wir durch Addition von (x.) und (y.):

$$\text{(62.)} \qquad E_\alpha - E_\gamma = - R'(a+t)^2 \frac{d \log\left(\frac{\Pi}{a+t}\right)}{dt} \partial m',$$

wo $E = E' + E''$ die Energie der beiden Substanzen $\partial m'$ und $m' + m''$ zusammengenommen bezeichnet.

Die erste*) Kirchhoff'sche Formel. — Durch Addition der drei Formeln (60.), (61.), (62.) erhalten wir schliesslich:

$$\text{(63.)} \qquad 0 = - \mathfrak{A} \partial F + R'(a+t)^2 \frac{\partial \log\left(\frac{\pi}{\Pi}\right)}{\partial t} \partial m',$$

und daher folgenden Satz (*Kirchhoff*, Pogg. Annal., Bd. 103, pg. 202):

Mischt man eine gegebene Schwefelsäure $m' + m''$ vom Verdünnungsgrade $x = \frac{m'}{m''}$ mit einer kleinen Quantität Wasser $\partial m'$, so wird die dabei frei werdende Wärme ∂F den Werth besitzen:

$$\text{(64.)} \qquad \partial F = + \frac{R'(a+t)^2}{\mathfrak{A}} \frac{\partial \log\left(\frac{\pi}{\Pi}\right)}{\partial t} \partial m',$$

wo R' die Constante des Mariotte-GayLussac'schen Gesetzes für Wasserdampf ist, während $\pi = \pi(t, x)$ und $\Pi = \Pi(t)$ diejenigen Spannungen sind, welche

*) Die *zweite* folgt später auf pg. 201.

Wasserdampf bei der Temperatur t annimmt, jenachdem er mit der gegebenen Schwefelsäure oder mit reinem Wasser in Contact gedacht wird.

Dabei ist selbstverständlich die partielle Ableitung

$$\frac{\partial \log\left(\frac{\pi}{\Pi}\right)}{\partial t}$$

die den independenten Variablen t, x entsprechende.

Aus (64.) folgt durch Summation diejenige Wärmemenge F, welche frei wird, wenn man die gegebene Schwefelsäure allmählig mit mehr und mehr Wasser, also mit einer *beliebig gegebenen* Wasserquantität versetzt.

Babo's Untersuchungen. — Schütten wir in die gegebene Schwefelsäure allmählig mehr und mehr Wasser hinein, so wird die Wärmeentwicklung, wie die Beobachtung zeigt, allmählig schwächer und schwächer, bis sie schliesslich von einem gewissen Augenblicke an gänzlich aufhört. Von diesem Augenblicke an muss also, wie aus (64.) folgt, die partielle Ableitung

$$\frac{\partial \log\left(\frac{\pi}{\Pi}\right)}{\partial t}$$

verschwinden, mithin $\frac{\pi}{\Pi}$ unabhängig von t werden. Mit andern Worten:

Der Quotient

$$\frac{\pi}{\Pi} \quad \textit{oder} \quad \frac{\pi(t, x)}{\Pi(t)} \tag{65.}$$

muss, falls man x mehr und mehr anwachsen lässt, von einem gewissen Augenblick an in eine Function $f(x)$ übergehen, die nicht mehr von t, sondern nur noch von x abhängt.

Ueberschreitet also x eine gewisse Grösse, so geht die Function $\pi(t, x)$ in ein Product $\Pi(t) \cdot f(x)$ über, dessen einer Factor nur von t, und dessen anderer nur von x abhängt.

Der Satz (65.) ist theoretisch von *Kirchhoff* abgeleitet worden im Jahre 1858 und findet seine Bestätigung durch schon früher, 1857, von *Babo* angestellte experimentelle Untersuchungen (vgl. Pogg. Annal., Bd. 103, pg. 202).

Die Thomsen'sche Formel. — Die Gewichte von einem Aequivalent *Wasser* (HO) und einem Aequivalent *Schwefelsäurehydrat* ($SO_3 + HO$) verhalten*) sich zu einander wie 112,5 zu 612,6, d. i. wie 9 zu 49. Sind also z Aequivalent Wasser und 1 Aequivalent Schwefelsäurehydrat gegeben:

$$z(HO) \quad \text{und} \quad (SO_3 + HO),$$

und bezeichnet man die in Kilogramm ausgedrückten Gewichte dieser Substanzen respective mit:

$$m' \quad \text{und} \quad m'',$$

so findet die Relation statt:

$$m' : m'' = 9z : 49,$$

d. i.

$$z = \frac{49}{9}\frac{m'}{m''}. \tag{66.}$$

Werden nun die m' Kilogramm Wasser und die m'' Kilogramm Schwefelsäurehydrat mit einander gemischt, so wird nach *Thomsen's* Untersuchungen eine Wärmemenge F frei, durch die eine Wassermasse von m'' Kilogramm in ihrer Temperatur gesteigert werden kann um $\frac{\alpha z}{\beta + z}$ Grade Celsius, wo $\alpha = 177{,}1$ und $\beta = 1{,}7446$ ist**). Folglich würde durch jene Wärmemenge F die Temperatur von *ein* Kilogramm Wasser gesteigert werden um $\frac{\alpha z m''}{\beta + z}$ Grade. Folglich ist***):

$$F = \frac{\alpha z m''}{\beta + z}, \tag{67.}$$

oder, wenn man für z den Werth (66.) substituirt:

$$F = \frac{\alpha m'}{\frac{9\beta}{49} + \frac{m'}{m''}}, \tag{66.}$$

---

*) Vgl. z. B. *Wöhler's* Chemie, Berlin 1854, pg. 59.

**) *J. Thomsen* in Copenhagen, Pogg. Annal. Bd. 90, pg. 278. Dabei ist zu bemerken, dass die *Thomsen*'sche Formel $\frac{\alpha z}{\beta + z}$ eigentlich nur den Fall betrifft, dass z eine *ganze* Zahl ist. Trotzdem wollen wir im Folgenden (nach *Kirchhoff's* Vorgang) voraussetzen, die Formel se- gültig für *beliebige* Werthe von z, einerlei ob dieselben ganz oder gei brochen sind.

***) Nämlich mit Rücksicht auf die Definition der Wärmeeinheit pg. 16.

d. i.

$$F = \frac{\alpha m'}{\gamma + \frac{m'}{m''}}, \tag{69.}$$

wo α und γ die Werthe besitzen:

$$\alpha = 177{,}1\,, \qquad \gamma = \frac{9}{49}\beta = \frac{9}{49}1{,}7446\,. \tag{70.}$$

Bezeichnen wir den Ausdruck (69.) ausführlicher mit $F(m', m'')$, so wird

$$F(m', m'') = \frac{\alpha m'}{\gamma + \frac{m'}{m''}},$$

$$F(m' + dm', m'') = \frac{\alpha(m' + dm')}{\gamma + \frac{m' + dm'}{m''}},$$

$$F(m' + dm', m'') - F(m', m'') = \frac{\alpha\gamma\, dm'}{\left(\gamma + \frac{m'}{m''}\right)^2}.$$

Von diesen Ausdrücken repräsentirt der *erste* die bei der Vereinigung der beiden Flüssigkeiten m'' und m' frei werdende Wärme. Ebenso repräsentirt der *zweite* die bei der Vereinigung von m'' mit $m' + dm'$ sich entwickelnde Wärme, oder (was dasselbe ist) die Summe derjenigen Wärmemengen, welche successive frei werden zuerst bei der Vereinigung von m'' mit m', sodann bei der Vereinigung von $m'' + m'$ mit dm'. Folglich repräsentirt der *dritte* Ausdruck die bei der Vereinigung von $m'' + m'$ mit dm' entstehende Wärme. Somit gelangen wir zu folgendem Satz:

Wird eine gegebene Schwefelsäure $m' + m''$ mit einer kleinen Quantität Wasser dm' versetzt, so besitzt die dabei frei werdende Wärmemenge dF den Werth:

$$dF = \frac{\alpha\gamma\, dm'}{\left(\gamma + \frac{m'}{m''}\right)^2} = \frac{\alpha\gamma\, dm'}{(\gamma + x)^2}, \tag{71.}$$

wo, ebenso wie früher $\frac{m'}{m''} = x$ gesetzt ist, während α, γ die in (70.) *genannten Zahlen sind.*

Streng genommen kann die *Thomsen*'sche Formel (69.), mithin auch die Formel (71.) nur gültig sein für *eine* Tem-

13*

peratur. Leider liegen nicht die nöthigen experimentellen Data vor, um die Aenderungen beurtheilen zu können, welche die frei werdende Wärme erfährt, falls die Temperatur sich ändert. Doch lässt sich, wie *Kirchhoff* bemerkt hat, aus gewissen Untersuchungen von *Person* schliessen, dass diese Aenderungen nur klein sind.

Nehmen wir nämlich an, die Formel (69.) beziehe sich auf eine bestimmte Temperatur t, für welche sie *in aller Strenge* gilt, und bezeichnen wir diejenige Aenderung, welche die Wärmemenge F erfahren würde, falls die Vereinigung nicht bei der Temperatur t, sondern bei einer etwas höhern Temperatur $t + dt$ erfolgte, mit dF, so ist (nach pg. 175):

$$\frac{dF}{dt} = m'c' + m''c'' - (m' + m'')\mathfrak{C}, \tag{72.}$$

wo c', c'' und $\mathfrak{C}$ die specifischen Wärmen (bei constantem Druck) für die beiden Flüssigkeiten m', m'' und für ihre Mischung $m' + m''$ vorstellen. Nun ist c' nahezu*) $= 1$, und nach *Person's* Messungen: $c'' = 0{,}3295$. Folglich:

$$\frac{dF}{dt} = \left\{\frac{m'}{m''} + 0{,}3295 - \left(\frac{m'}{m''} + 1\right)\mathfrak{C}\right\}m''. \tag{73.}$$

Was $\mathfrak{C}$ betrifft, so ist nach *Person*:

$$\mathfrak{C} = 0{,}4534 \quad \text{für} \quad \frac{m'}{m''} = 0{,}3158,$$

und ferner:

$$\mathfrak{C} = 0{,}5851 \quad \text{für} \quad \frac{m'}{m''} = 0{,}9608.$$

Substituiren wir diese Zahlen in (69.) und (73.), so erhalten wir:

$$F = 87{,}88\,m'' \quad \text{und} \quad \frac{dF}{dt} = 0{,}0486\,m'' \quad \text{für} \quad \frac{m'}{m''} = 0{,}3158,$$

und andererseits:

$$F = 132{,}8\,m'' \quad \text{und} \quad \frac{dF}{dt} = 0{,}142\,m'' \quad \text{für} \quad \frac{m'}{m''} = 0{,}9608.$$

---

*) Strenge genommen würde die specifische Wärme c' des tropfbarflüssigen Wassers den Werth haben:

$$c' = 1 + 0{,}4\frac{t}{(100)^2} + 0{,}9\frac{t^2}{(100)^3}.$$

Vgl. pg. 125, wo diese specifische Wärme mit $\frac{c}{M}$ bezeichnet ist.

Es sind demnach die Aenderungen, welche F erleidet, wenn die Temperatur sich ändert, verhältnissmässig so klein, dass bei ihrer Vernachlässigung bedeutende Fehler nicht zu befürchten sind.

Combination der Formeln von Kirchhoff und Thomsen. — Aus der *Kirchhoff*'schen Formel (64.) und der *Thomsen*'schen Formel (71.) folgt durch Elimination von ∂F sofort:

$$\frac{\partial \log\left(\frac{\pi}{\Pi}\right)}{\partial t} = \frac{\mathfrak{A}}{R'(a+t)^2}\,\frac{\alpha\gamma}{(\gamma+x)^2}, \tag{74.}$$

und hieraus durch Integration:

$$\log\left(\frac{\pi}{\Pi}\right) = C(x) - \frac{\mathfrak{A}}{R'(a+t)}\,\frac{\alpha\gamma}{(\gamma+x)^2}, \tag{75.}$$

wo $C(x)$ eine unbekannte (*nur* von x abhängende) Function ist. Diese Formel (75.) kann dienen, um für ein gegebenes x die Werthe der Function $\pi = \pi(t, x)$ für die aufeinander folgenden t zu berechnen.

§ 60.

Fortsetzung. Die zweite Kirchhoff'sche Formel.

Dass Wasserdampf bei hinreichender Verdünnung, d. i. bei hinreichender Entfernung von der Condensationsgrenze die Eigenschaften eines *Gases* besitzt, unterliegt keinem Zweifel. Fraglich kann immer nur sein, wie weit dieses Gebiet der eigentlich *gasförmigen* Zustände der Condensationsgrenze*) sich nähert.

Für die eigentlich *gasförmigen* Zustände gelten die früher für Gase entwickelten Formeln (pg. 50, 51). Bezeichnen wir also die Energie des gegebenen Wasserdampfes M in einem solchen Zustande mit $E = M\mathsf{H}$, und seine specifischen Wärmen mit $\mathfrak{C}_v$, $\mathfrak{C}_p$, so wird:

$$M\frac{d\mathsf{H}}{dt} = M\mathfrak{A}\mathfrak{C}_v,$$

mithin:

$$M\mathsf{H} = M\mathsf{H}_0 + M\mathfrak{A}\mathfrak{C}_v t, \tag{76.}$$

---

*) D. i. der *rechten* Grenzcurve CC' des Verdampfungsgebietes, Fig. pg. 117.

und ferner:

$$\mathfrak{C}_p - \mathfrak{C}_v = \frac{R}{\mathfrak{A}}, \tag{77.}$$

wo R, $\mathfrak{C}_v$, $\mathfrak{C}_p$, H_0 Constanten sind. und H_0 den Werth von H für $t = 0$ vorstellt.

Bezeichnen wir nun ferner die Energie der Masse M während ihres *tropfbarflüssigen* Zustandes mit $E = M\eta$, so erhalten wir bei einem Fortgange längs der *linken* Grenzcurve des Verdampfungsgebietes*):

$$\begin{aligned} M d\eta &= -p dv + \mathfrak{A} \bar{d} Q, \\ &= -p dv + \mathfrak{A} \frac{\bar{d} Q}{dt} dt, \\ &= -p dv + M \mathfrak{A} \mathfrak{c} dt, \end{aligned}$$

wo $\mathfrak{c}$ die specifische Wärme des tropfbarflüssigen Wassers vorstellt. Vernachlässigen wir wie früher die bei dem Fortgang längs jener Grenzcurve stattfindende geringe Volumveränderung, so verschwindet das Glied pdv; so dass wir erhalten:

$$M d\eta = M \mathfrak{A} \mathfrak{c} dt,$$

mithin:

$$M\eta = M\eta_0 + M\mathfrak{A} \int_0^t \mathfrak{c} dt, \tag{78.}$$

wo η_0 den Werth von η für $t = 0$ bezeichnet.

Durch Subtraction von (76.), (78.) folgt, falls wir die Constante $\mathsf{H}_0 - \eta_0$ mit $\mathfrak{K}$ bezeichnen:

$$M\mathsf{H} - M\eta = M\mathfrak{K} + M\mathfrak{A}\left(\mathfrak{C}_v t - \int_0^t \mathfrak{c} dt\right). \tag{79.}$$

Um in *äusserlicher* Beziehung einen besseren Anschluss an die Betrachtungen des vorhergehenden §. zu erzielen, wollen wir alle Constanten des Wassers resp. Wasserdampfes durch einen Accent auszeichnen, also R', $\mathfrak{C}_v'$, $\mathfrak{C}_p'$, $\mathfrak{c}'$, $\mathfrak{K}'$ statt R, $\mathfrak{C}_v$, $\mathfrak{C}_p$, $\mathfrak{c}$, $\mathfrak{K}$ setzen. Und aus demselben Grunde wollen wir $\bar{d}m'$ statt M setzen, indem wir annehmen, dass die Quantität

*) D. i. längs der Curve BB', Fig. pg. 117.

(das Gewicht) der betrachteten Wassermasse eine sehr kleine sei. Alsdann gewinnen die Formeln (77.), (79.) folgendes Aussehen:

$$(80.)\qquad \begin{aligned} &\mathfrak{C}_p' - \mathfrak{C}_v' = \frac{R'}{\mathfrak{A}}, \\ &\mathsf{H}\,\mathfrak{d}m' - \eta\,\mathfrak{d}m' = \mathfrak{K}'\mathfrak{d}m' + \mathfrak{A}\left(\mathfrak{C}_v't - \int_0^t c'dt\right)\mathfrak{d}m', \end{aligned}$$

wo $\mathsf{H}\,\mathfrak{d}m'$ und $\eta\,\mathfrak{d}m'$ diejenigen Energieen sind, welche die gegebene Wassermasse $\mathfrak{d}m'$ respective im *gasförmigen* und im *tropfbarflüssigen* Zustande besitzt, beide Zustände bezogen gedacht auf ein und dieselbe Temperatur t.

Die zweite*) Kirchhoff'sche Formel. — Solches vorangeschickt, nehmen wir nun die Betrachtungen des vorhergehenden §. von Neuem auf. Die dort gemachte Annahme, dass das Gebiet der eigentlich *gasförmigen* Zustände bei niedrigen Temperaturen bis zur Condensationsgrenze reiche, also die Zustände des gesättigten (über Wasser stehenden) Dampfes mitumfasse, ist einigermassen bedenklich. In der That scheint aus früheren Erörterungen (pg. 152) hervorzugehen, dass jenes Gebiet der eigentlich *gasförmigen* Zustände selbst bei niedrigen Temperaturen von der Condensationsgrenze noch durch einen gewissen Zwischenraum getrennt sei.

Demgemäss wollen wir bei unsern gegenwärtigen Betrachtungen annehmen, dass bei niedrigen Temperaturen allerdings der über *Schwefelsäure* stehende Wasserdampf die Eigenschaften eines Gases besitze, nicht aber der über *reinem Wasser* stehende**). Denken wir uns also die Processe:

---

*) Die *erste* findet sich auf pg. 192.

**) Der über Schwefelsäure stehende Wasserdampf ist nämlich stets ein *überhitzter*, also *von der Condensationsgrenze durch einen gewissen Zwischenraum getrennt;* und dieser Zwischenraum ist um so beträchtlicher, je concentrirter die Schwefelsäure. (Vgl. pg. 179—184, wo x den *Verdünnungs*grad, mithin $\frac{1}{x}$ den *Concentrations*grad der Schwefelsäure bezeichnet.) Unsere Annahme, dass der über Schwefelsäure stehende Dampf die Eigenschaften eines Gases besitze, wird um so berechtigter sein, je *grösser* jener Zwischenraum, d. i. je *concentrirter* die Schwefelsäure ist.

(81.)

$\underbrace{\alpha}$		$\underbrace{\beta}$		$\underbrace{\gamma}$		$\underbrace{\alpha}$
$\left.\begin{matrix}\eth m' \\ m'+m''\end{matrix}\right)$	—	$\eth m'+m'+m''$	—	$\left(\begin{matrix}\eth m' \\ m'+m''\end{matrix}\right.$	—	$\begin{matrix}\eth m' \\ m'+m''\end{matrix}$
t		t		t		t

NB. { Während des Processes $\beta\gamma\alpha$ wird die Temperatur *constant* erhalten.

genau in derselben Weise wie früher (pg. 190) bewerkstelligt, so bleiben die damals gefundenen Formeln

$$(82.)\qquad E_\beta - E_\alpha = -\,\mathfrak{A}\,\eth F,$$

$$(83.)\qquad E_\gamma - E_\beta = +\,R'(a+t)^2\,\frac{\partial \log\left(\frac{\pi}{a+t}\right)}{\partial t}\,\eth m',$$

gültig, während *Ungültigkeit* eintritt bei der für $E_\alpha - E_\gamma$ gefundenen Formel. Denn der betrachtete Wasserdampf ist während der Epoche $\beta\gamma$ mit *Schwefelsäure*, während der Epoche $\gamma\alpha$ hingegen mit *reinem Wasser* in Contact.

Um $E_\alpha - E_\gamma$ zu berechnen, dient im gegenwärtigen Falle die Gleichung (80.). Aus dieser ergiebt sich für die Differenz derjenigen Energien, welche $\eth m'$ im *tropfbarflüssigen* Zustande α und im *gasförmigen* Zustande γ besitzt, der Werth:

$$E_\alpha' - E_\gamma' = -\,\mathfrak{K}'\,\eth m' - \mathfrak{A}\left(\mathfrak{C}_v' t - \int_0^t \mathfrak{c}' dt\right)\eth m'.$$

Ausserdem ergiebt sich ebenso wie damals [Formel (y.), pg. 192]:

$$E_\alpha'' - E_\gamma'' = 0,$$

und durch Addition der beiden letzten Formeln:

$$(84.)\qquad E_\alpha - E_\gamma = -\,\mathfrak{K}'\,\eth m' - \mathfrak{A}\left(\mathfrak{C}_v' t - \int_0^t \mathfrak{c}' dt\right)\eth m'.$$

Nunmehr gelangen wir durch Addition von (82.), (83.), (84.) zu einer Formel, deren linke Seite *Null* ist, und vermittelst dieser Formel zu folgendem Satz (*Kirchhoff*, Pogg. Annal., Bd. 103, pg. 199):

Vermischt man eine gegebene Schwefelsäure $m' + m''$ *vom Verdünnungsgrade* $x = \frac{m'}{m''}$ *mit einer kleinen Quantität Wasser* $\partial m'$, *so wird die dabei frei werdende Wärme* ∂F *den Werth besitzen:*

$$(85.)\qquad \partial F = \left\{\frac{R'(a+t)^2}{\mathfrak{A}}\,\frac{\partial \log\left(\frac{\pi}{a+t}\right)}{\partial t} - \frac{\mathfrak{K}'}{\mathfrak{A}} - \mathfrak{C}_v' t + \int_0^t \mathfrak{c}' dt\right\}\partial m',$$

wo R', $\mathfrak{K}'$, $\mathfrak{C}_v'$, $\mathfrak{c}'$ *gewisse dem Wasser resp. Wasserdampf eigenthümliche Constanten sind, während* $\pi = \pi(t, x)$ *die in* (64.) *genannte Bedeutung hat.*

Combination der Formeln von Kirchhoff und Thomsen. — Aus der *Kirchhoff*'schen Formel (85.) und aus der *Thomsen*schen Formel (71.) folgt durch Elimination von ∂F sofort:

$$(86.)\qquad \frac{\partial \log\left(\frac{\pi}{a+t}\right)}{\partial t} = \frac{\mathfrak{A}}{R'(a+t)^2}\left\{\frac{\alpha\gamma}{(\gamma+x)^2} + \frac{\mathfrak{K}'}{\mathfrak{A}} + \mathfrak{C}_v' t - \int_0^t \mathfrak{c}' dt\right\},$$

oder weil $\mathfrak{c}'$ (die specifische Wärme des tropfbarflüssigen Wassers) nahezu $= 1$ ist*):

$$(87.)\qquad \frac{\partial \log\left(\frac{\pi}{a+t}\right)}{\partial t} = \frac{\mathfrak{A}}{R'(a+t)^2}\left\{\frac{\alpha\gamma}{(\gamma+x)^2} + \frac{\mathfrak{K}'}{\mathfrak{A}} - (1 - \mathfrak{C}_v')t\right\}.$$

Hieraus folgt durch Integration:

$$(88.)\qquad \log\left(\frac{\pi}{a+t}\right) = C(x) - \frac{\mathfrak{A}}{R'(a+t)}\left(\frac{\alpha\gamma}{(\gamma+x)^2} + \frac{\mathfrak{K}'}{\mathfrak{A}}\right) - \frac{\mathfrak{A}}{R'}\left(1 - \mathfrak{C}_v'\right)\left(\frac{a}{a+t} + \log(a+t)\right),$$

wo $C(x)$ eine unbekannte, allein von x abhängende Function vorstellt. Diese Formel (88.) kann endlich auch so geschrieben werden:

$$(89.)\qquad \log \pi = C(x) - \frac{B(x)}{a+t} - A \log(a+t),$$

*) Vgl. die Note pg. 196.

wo alsdann die Function $B(x)$ und die Constante A dargestellt sind durch*):

$$B(x) = \frac{\mathfrak{A}}{R}\left(\frac{\alpha\gamma}{(\gamma+x)^2} + \frac{\mathfrak{K}'}{\mathfrak{A}} + a(1-\mathfrak{C}_v')\right),$$

(90.)

$$A = \frac{\mathfrak{A}}{R}(1-\mathfrak{C}_v') - 1 = \frac{\mathfrak{A}}{R}(1-\mathfrak{C}_p').$$

Regnault's Beobachtungen. — *Regnault* hat für die 9 Schwefelsäuren:

$SO_3 + 2HO$, $SO_3 + 5HO$, $SO_3 + 10HO$,
$SO_3 + 3HO$, $SO_3 + 6HO$, $SO_3 + 12HO$,
$SO_3 + 4HO$, $SO_3 + 8HO$, $SO_3 + 18HO$

die Dampfspannungen π bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 0^0 und 40^0) gemessen. *Kirchhoff* hat (Pogg. Annal. Bd. 104, pg. 618) diese Beobachtungsresultate mit den für π aufgestellten Formeln (75.) und (89.) verglichen, und dargethan, dass die zweite Formel eine bessere Uebereinstimmung zeigt als die erste.

Schlussbemerkung. — Selbstverständlich sind die in diesem und dem vorhergehenden §. über *Schwefelsäure* angestellten Betrachtungen auch gültig für *wässrige Salzlösungen*, überhaupt gültig für jede Flüssigkeit, deren Dampf *reiner Wasserdampf* ist.

---

*) Bei Ableitung dieses Werthes von A (90.) ist Rücksicht genommen auf die erste der Relationen (80.).

Achtes Capitel.

Anwendung der allgemeinen Theorie auf ein System verschiedener Substanzen. Zweiter Theil.

§ 61.

Ein aus Wasser, Wasserdampf und Gas bestehendes System.

Voraussetzungen. — Sind im Innern eines geschlossenen Gefässes *Wasser* und irgend welche *Gase* enthalten, so wird im Allgemeinen nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes ein Theil des Wassers flüssig, ein anderer dampfförmig sein; gleichzeitig wird von jedem Gase ein Theil im flüssigen Wasser *absorbirt*, ein anderer im Wasserdampfe *suspendirt* sein. Auf die Frage, wieviel von jedem Gase absorbirt, wieviel suspendirt sei, erhalten wir Antwort durch das von *Henry* aufgestellte und von *Bunsen* bestätigte Gesetz (Verdet, pg. 312), welches so lautet:

(1.) *Der absorbirte Theil eines jeden Gases ist proportional der virtuellen Spannung*) seines suspendirten Theiles, ferner proportional der Masse des flüssigen Wassers, und endlich proportional einer gewissen Function der Temperatur. — Diese Function ist verschieden für verschiedene Gase; sie mag mit* B *oder* $\mathsf{B}(t)$ *bezeichnet, und der Bunsen'sche Absorptionscoefficient genannt werden.*

Wir wollen ferner voraussetzen,

(2.) *dass die specifischen Volumina* ω *und* Ω *des flüssigen*

---

*) D. h. der sogenannten *partiellen* Spannung des Gases. Vgl. pg. 164.

und dampfförmigen Wassers durch die absorbirten, respective suspendirten Gasmengen nur äusserst wenig alterirt werden, und dass es erlaubt sei, die betreffenden Aenderungen zu vernachlässigen).*

Endlich wollen wir bei unsern Betrachtungen (ebenso wie in den vorhergehenden §§.) auf *niedrige* Temperaturen uns beschränken, indem wir annehmen,

(3.) *dass sowohl der Wasserdampf selber als auch ein aus Wasserdampf und Gas bestehendes Gemenge bei niedriger Temperatur dem Mariotte-GayLussac'schen Gesetz entsprechen**).*

Diese Regeln und Voraussetzungen sind ausreichend, um in jedem gegebenem Falle den Gleichgewichtszustand zu bestimmen. Indem wir solches näher darlegen, beschränken wir uns auf den Fall, dass nur zwei Substanzen gegeben sind, nämlich Wasser und daneben nur *ein* Gas.

Bestimmung des Gleichgewichtszustandes. — Es sei v das Volumen des Gefässes, und t die Temperatur; ferner seien

m' und m''

die gegebenen Quantitäten (d. i. Gewichte) von

Wasser und *Gas*.

Wir stellen uns die Aufgabe, alle den Gleichgewichtszustand betreffenden Grössen durch zwei independente Variable, etwa durch v, t oder durch x, t auszudrücken, wo x noch zu wählen ist.

Nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes wird ein Theil des Wassers m' *tropfbar flüssig*, der andere *dampfförmig* sein; diese Theile bezeichnen wir mit μ' und $m' - \mu'$. Ferner

---

*) Demgemäss wird im gegenwärtigen Capitel unter Ω die früher (pg. 119—125) besprochene Function $\Omega(t)$ zu verstehen sein.

**) Zufolge dieses Gesetzes ist die vorhin genannte Function $\Omega = \Omega(t)$ folgendermassen darstellbar:

$$\Omega(t) = \frac{R'(a+t)}{\Pi(t)},$$

wo $\Pi(t)$ die Spannung des gesättigten Wasserdampfes bei der Temperatur t bezeichnet. Es mag nämlich bei den folgenden Untersuchungen die Constante R des *Mariotte*'schen Gesetzes (pg. 124) speciell für *Wasserdampf* mit R' benannt werden.

wird nach Eintritt jenes Zustandes ein Theil des Gases m'' von μ' *absorbirt*, der andere in $m' - \mu'$ *suspendirt* sein; diese Theile bezeichnen wir respective mit μ'' und $m'' - \mu''$. Endlich benennen wir mit p' und p'' die virtuellen Spannungen von $m' - \mu'$ und $m'' - \mu''$, und mit p die effective Spannung des aus $m' - \mu'$ und $m'' - \mu''$ bestehenden Gemenges.

Offenbar zerfällt v in zwei Theile, nämlich in ein *unteres* von μ', μ'' occupirtes Volumen U, und in ein *oberes* von $m' - \mu'$, $m'' - \mu''$ occupirtes Volumen O. Es ist also:

$$v = U + O,$$

und ferner nach (3.):

$$p' = \frac{(m' - \mu')R'(a + t)}{O}$$

$$p'' = \frac{(m'' - \mu'')R''(a + t)}{O},$$

$$p = p' + p'', \quad \text{[vgl. pg. 165.]}$$

wo R' und R'' die Constanten des *Mariotte-GayLussac*'schen Gesetzes für *Wasserdampf* und für das *gegebene Gas* vorstellen. Ferner folgt aus (2.): $U = \mu'\omega$, $O = (m' - \mu')\Omega$. Durch Substitution dieser Werthe in die vorstehenden Formeln entsteht:

$$\text{(4.a)} \qquad v = \mu'\omega + (m' - \mu')\Omega,$$

$$\text{(4.b)} \qquad p'\Omega = R'(a + t),$$

$$\text{(4.c)} \qquad (m' - \mu')p''\Omega = (m'' - \mu'')R''(a + t),$$

$$\text{(4.d)} \qquad p = p' + p''.$$

Endlich folgt aus (1.):

$$\text{(4.e)} \qquad \mu'' = p''\mu'\mathsf{B}.$$

Setzen wir nun das Verhältniss des *tropfbar flüssigen* Wassers zur *ganzen* Wassermenge

$$\text{(4.f)} \qquad \frac{\mu'}{m'} = x,$$

und nehmen wir dieses x nebst t zu *independenten Variablen*, so können wir vermittelst der sechs Gleichungen (4.a, b, ... f) die sechs Grössen μ', μ'', p', p'', p, v als Functionen von x, t darstellen. Die Ausführung dieser elementaren Rechnung liefert die Formeln:

$$(5.)\quad \begin{cases} p' = \dfrac{R'(a+t)}{\Omega}, & \mu' = m'x, \\ p'' = \dfrac{m''}{m'}\dfrac{R''(a+t)}{\Omega(1-\vartheta x)}, & \mu'' = \dfrac{m''\beta x}{\Omega(1-\vartheta x)}, \\ p = p' + p'' = \dfrac{a+t}{m'\Omega}\left(m'R' + \dfrac{m''R''}{1-\vartheta x}\right), & \\ v = m'[x\omega + (1-x)\Omega], & \end{cases}$$

wo β und ϑ als Abkürzungen eingeführt sind für folgende Ausdrücke:

$$(6.)\qquad \beta = R''(a+t)\mathrm{B}, \qquad \vartheta = \frac{\Omega - \beta}{\Omega}.$$

Diese sechs Formeln (5.), *in denen* m', m'', R', R'' *a Constante, und* Ω, B, β, ϑ *Functionen von* t *sind, bestimmen den in Rede stehenden Gleichgewichtszustand**).

Der Verdampfungs- und Condensationsprocess. — Wir wollen annehmen, das Volumen v des Gefässes sei veränderlich, das Gefäss selber etwa dargestellt durch den cylindrischen Apparat (Fig. 5, pg. 34). Belasten wir den Stempel stärker und stärker, so wird das Volumen allmählig kleiner werden, unter fortschreitender Condensation des Wasserdampfes und Absorption des Gases. Schliesslich wird *alles* Wasser condensirt, also $\mu' = m'$, d. i. $x = 1$ sein. In diesem Augenblick ist also nach (5.) und (6.):

$$(7.a)\quad \begin{cases} x = 1, & \\ p' = \dfrac{R'(a+t)}{\Omega}, & \mu' = m', \\ p'' = \dfrac{m''}{m'}\dfrac{R''(a+t)}{\Omega(1-\vartheta)} & \mu'' = m'', \\ p = p' + p'' = \dfrac{a+t}{m'\Omega}\left(m'R' + \dfrac{m''R''}{1-\vartheta}\right), & \\ v = m'\omega. & \end{cases}$$

*) Will man z. B., wenn das Volumen v des Gefässes und die Temperatur t gegeben sind, die zugehörigen Werthe μ', μ'', p', p'', p haben, so hat man die *letzte* der Formeln (5.) nach x aufzulösen, und den so entstehenden Werth:

$$x = \frac{m'\Omega - v}{m'(\Omega - \omega)}$$

in die *übrigen* der Formeln (5.) zu substituiren. Alsdann sind in der That μ', μ'', p', p'', p durch v und t ausgedrückt.

Wie gross also die Menge m'' des Gases zur Menge m' des Wassers auch sein mag, immer ist ein Druck p angebbar, mit Hülfe dessen man die *ganze* Gasmasse in das Wasser hineinpressen und von dieser absorbiren lassen kann; und zwar hat der hiezu erforderliche Druck, wie die vorstehenden Formeln zeigen, den Werth:

$$p = \frac{R'(a+t)}{\Omega} + \frac{m''}{m'}\frac{R''(a+t)}{\Omega(1-\vartheta)},$$

einen Werth, der mit Rücksicht auf (6.) die einfachere Gestalt gewinnt:

$$p = \frac{R'(a+t)}{\Omega} + \frac{m''}{m'}\frac{1}{\mathrm{B}}.$$

Ist m'' *ungemein gross im Vergleich mit* m', so verschwindet in dieser Formel das erste Glied gegen das zweite; so dass also in diesem Falle der zu jener vollständigen Absorption erforderliche Druck p proportional ist mit $\frac{m''}{m'}$.

Wenn wir, um zum entgegengesetzten Process überzugehen, von dem Augenblick an, der durch die Formeln (7. α) dargestellt ist, die Belastung des Stempels allmählig mehr und mehr vermindern, so werden unaufhörlich Wasserdampf und Gas aus der Flüssigkeit emporsteigen, bis schliesslich *alles* Wasser dampfförmig, also $\mu' = 0$, d. i. $x = 0$ ist. In diesem Augenblick ist alsdann nach (5.) und (6.):

$$(7.\beta)\quad \begin{cases} x = 0, \\ p' = \dfrac{R'(a+t)}{\Omega}, & \mu' = 0, \\ p'' = \dfrac{m''}{m'}\dfrac{R''(a+t)}{\Omega}, & \mu'' = 0, \\ p = p' + p'' = \dfrac{a+t}{m'\Omega}\Big(m'R' + m''R''\Big), \\ v = m'\Omega. \end{cases}$$

Wenn wir nach Eintritt des Augenblickes (7. β) die Belastung des Stempels noch weiter vermindern, so gelangen wir zu Zuständen, welche durch die Formeln (5.) nicht mehr darstellbar sind. Denn den Bruch

$$x = \frac{\mu'}{m'},$$

nachdem er beim Uebergange von (7. α) zu (7. β) von 1 auf 0 gesunken ist, noch weiter, also zu *negativen* Werthen hinabsinken zu lassen, würde keinen Sinn haben.

In der That sind in jenen späteren Augenblicken, wo das ganze System m', m'' aus Dampf und Gas besteht, die Formeln (5.) durch *andere* zu ersetzen, welche mit Rücksicht auf die von uns gemachte Voraussetzung (3.) sofort angebbar sind. Sie lauten:

$$(8.) \quad \begin{cases} p' = \dfrac{m'R'(a+t)}{v}, & \mu' = 0, \\ p'' = \dfrac{m''R''(a+t)}{v}, & \mu'' = 0, \\ p = p' + p''. \end{cases}$$

Die Formeln (5.) *sind also beschränkt auf das Intervall* $1 > x > 0$, *oder* (*was dasselbe ist*) *auf das Intervall:*

$$m'\omega < v < m'\Omega\,;$$

und werden für das hierauf folgende Intervall:

$$m'\Omega \leq v < \infty$$

abgelöst durch die Formeln (8.). *In den einen dienen x und t, in den andern v und t als independente Variable.*

Lässt man, wie vorhin geschehen, durch allmählige Verminderung der Belastung die Variable x von 1 auf 0 sinken, so wird (7. α) als *Anfangspunct* und (7. β) als *Endpunct* des *Verdampfungsprocesses* zu bezeichnen sein. Lässt man hingegen umgekehrt durch allmählige Vergrösserung der Belastung die Variable x von 0 auf 1 wachsen, so wird (7. β) der *Anfangspunct* und (7. α) der *Endpunct* des *Condensationsprocesses* zu nennen sein.

§ 62.

Die Energie des betrachteten Systems.

Setzt man zur augenblicklichen Abkürzung:

$$(9.) \qquad f = \frac{1}{m'\Omega}\left(m'R' + \frac{m''R''}{1-\vartheta x}\right),$$

so ist nach (5.):

$$(10.)\qquad \begin{aligned} v &= m'[x\omega + (1-x)\Omega]\,, \\ p &= (a+t)f\cdot \end{aligned}$$

Durch diese Formeln bestimmen sich f, v, p, als Functionen der beiden independenten Variablen t, x.

Bezeichnet man nun die Energie des betrachteten materiellen Systems m', m'' mit

$$(11.)\qquad \mathsf{H} = \mathsf{H}(t, x)\,,$$

so ist nach der allgemeinen Theorie:

$$\begin{aligned} d\mathsf{H}(t, x) &= \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q\,, \\ (12.)\qquad \bar{d}S &= -pdv = -p\left(\frac{\partial v}{\partial t}dt + \frac{\partial v}{\partial x}dx\right), \\ \mathfrak{A}\bar{d}Q &= \mathfrak{A}(a+t)\frac{\partial U}{\partial t}dt + (a+t)\left(\frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right)dx\,, \end{aligned}$$

[(50, f, g) pg. 106]

oder falls man fortgeht längs einer *Curve constanter Temperatur*, mithin $dt = 0$ setzt:

$$\begin{aligned} d\mathsf{H}(t, x) &= \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q\,, \\ (13.)\qquad \bar{d}S &= -p\frac{\partial v}{\partial x}dx\,, \\ \mathfrak{A}\bar{d}Q &= (a+t)\left(\frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right)dx\,, \end{aligned}$$

oder falls man für p den Werth $(a+t)f$ (9.) substituirt:

$$\begin{aligned} d\mathsf{H}(t, x) &= \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q\,, \\ (14.)\qquad \bar{d}S &= -(a+t)f\frac{\partial v}{\partial x}dx\,, \\ \mathfrak{A}\bar{d}Q &= +(a+t)f\frac{\partial v}{\partial x}dx \\ &\quad + (a+t)^2\left(\frac{\partial f}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right)dx\,. \end{aligned}$$

Hieraus folgt mit Rücksicht auf die identische Gleichung:

$$\frac{\partial f}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left(f\frac{\partial v}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(f\frac{\partial v}{\partial t}\right)$$

sofort:

$$\begin{aligned} d\mathsf{H}(t, x) &= +(a+t)^2\left\{\frac{\partial}{\partial t}\left(f\frac{\partial v}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(f\frac{\partial v}{\partial t}\right)\right\}dx\,, \\ (15.)\qquad \bar{d}S &= -(a+t)f\frac{\partial v}{\partial x}dx\,, \\ \mathfrak{A}\bar{d}Q &= +(a+t)f\frac{\partial v}{\partial x}dx + d\mathsf{H}(t, x)\,. \end{aligned}$$

Integrirt man die erste dieser Formeln längs der betrachteten Curve constanter Temperatur von $x = 0$ bis $x = x$, so folgt:

$$(16.\mathrm{a})\quad \mathsf{H}(t, x) = \Phi(t) + (a+t)^2 \left\{\frac{\partial}{\partial t}\left(\int f \frac{\partial v}{\partial x} dx\right) - f \frac{\partial v}{\partial t}\right\},$$

wo $\Phi(t)$ eine unbekannte, lediglich von t abhängende Function vorstellt. Integrirt man ferner die beiden andern Formeln längs der betrachteten Curve constanter Temperatur von $x = x_0$ bis $x = x_1$, und setzt zur Abkürzung:

$$\int_{x_0}^{x_1} \bar{d} S = S_{01},$$

$$\int_{x_0}^{x_1} \bar{d} Q = Q_{01},$$

so folgt:

$$(16.\mathrm{b})\quad \begin{aligned} S_{01} &= -\left[(a+t)\int f \frac{\partial v}{\partial x} dx\right]_{x_0}^{x_1}, \\ \mathfrak{A}\, Q_{01} &= +\left[(a+t)\int f \frac{\partial v}{\partial x} dx + \mathsf{H}(t, x)\right]_{x_0}^{x_1}, \end{aligned}$$

wo $\left[F(t, x)\right]_{x_0}^{x_1}$ in üblicher Weise zur Abkürzung steht für $F(t, x_1) - F(t, x_0)$.

Nun ist nach (9.), (10.):

$$f\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1-x}{\Omega}\frac{d\Omega}{dt}\left(m'R' + \frac{m''R''}{1-\vartheta x}\right),$$

$$f\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\Omega - \omega}{\Omega}\left(m'R' + \frac{m''R''}{1-\vartheta x}\right),$$

$$\int f\frac{\partial v}{\partial x} dx = -\frac{\Omega - \omega}{\Omega}\left(m'R'x - \frac{m''R''\log(1-\vartheta x)}{\vartheta}\right).$$

Substituirt man diese Werthe in (16. a, b), indem man dabei (wie früher) ω gegen Ω vernachlässigt, mithin $\frac{\Omega - \omega}{\Omega} = 1$ setzt, so folgt:

$$(17.)\quad \begin{aligned} \mathsf{H}(t, x) &= \Phi(t) + (a+t)^2 \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{m''R''\log(1-\vartheta x)}{\vartheta}\right) \\ &\qquad - (a+t)^2 \frac{d \lg \Omega}{dt}\left(m'R' + \frac{m''R''}{1-\vartheta x}\right)(1-x), \\ S_{01} &= +\left[(a+t)\left(m'R'x - \frac{m''R''\lg(1-\vartheta x)}{\vartheta}\right)\right]_{x_0}^{x_1}, \\ \mathfrak{A}\, Q_{01} &= -\left[(a+t)\left(m'R'x - \frac{m''R''\lg(1-\vartheta x)}{\vartheta}\right) - \mathsf{H}(t, x)\right]_{x_0}^{x_1}. \end{aligned}$$

In diesen drei Formeln*) sind a, m', m'', R', R'' Constanten, ferner sind

$$(18.)\qquad \Omega \quad \text{und} \quad \vartheta = \frac{\Omega - \beta}{\Omega} = \frac{\Omega - R''(a+t)\mathsf{B}}{\Omega},$$

sowie auch $\Phi(t)$, Functionen, die nur von t abhängen. *Die erste Formel giebt die Energie* $\mathsf{H}(t, x)$ *des betrachteten Systems* m', m''. *Die beiden andern liefern diejenigen Quanta von Arbeit und Wärme* S_{01} *und* $\mathfrak{A}Q_{01}$, *welche dem Systeme von Aussen zuzuführen sind, wenn dasselbe längs einer Curve constanter Temperatur vom Zustande* (t, x_0) *übergehen soll zum Zustande* (t, x_1).

Bemerkung. — Für den Specialfall $m'' = 0$ reducirt sich das betrachtete System auf Wasser und Wasserdampf. Bezeichnen wir also für diesen Specialfall die Functionen $\mathsf{H}(t, x)$ und $\Phi(t)$ respective mit $\mathsf{E}(t, x)$ und $\Psi(t)$, so erhalten wir aus (17.) die Formeln:

$$\begin{aligned} \mathsf{E}(t, x) &= \Psi(t) - (a+t)^2 \frac{d \log \Omega}{dt} m'R'(1-x), \\ (19.)\qquad S_{01} &= + \Big[(a+t)m'R'x\Big]_{x_0}^{x_1}, \\ \mathfrak{A}Q_{01} &= - \Big[(a+t)m'R'x - \mathsf{E}(t, x)\Big]_{x_0}^{x_1}. \end{aligned}$$

Dabei repräsentirt $x = \frac{\mu'}{m'}$, ebenso wie in (17.), das Verhältniss des *tropfbar flüssigen* Wassers zur *ganzen* Wassermenge.

§ 63.

Ueber die bei der Absorption frei werdende Wärme.

Erster Fall: Die Absorption erfolgt bei fortwährendem Gleichgewicht durch Variation von Druck und Volumen.

Das betrachtete System m', m'' befinde sich in dem cylindrischen Apparat (Fig. 5, pg. 34) im Gleichgewicht unter einer gegebenen Belastung. Diese Belastung sei so gewählt, dass ein Theil des Systems *tropfbar flüssig*, ein anderer Theil *gas- oder dampfförmig* ist. Wir bezeichnen, wie früher,

*) Zur Abkürzung ist hier und im Folgenden zuweilen lg statt log gesetzt.

den erstern Theil mit μ', μ'', den letztern mit $m' - \mu'$, $m'' - \mu''$,

und setzen:

(20.) $$\frac{\mu'}{m'} = x\,.$$

Lassen wir nun die Belastung (durch zugelegte Gewichte) langsam wachsen, so wird der vorhandene Wasserdampf $m' - \mu'$ eine fortschreitende *Condensation*, und das vorhandene Gas $m'' - \mu''$ eine fortschreitende *Absorption* erleiden. Wir wollen diejenige Wärme F zu berechnen suchen, welche während dieses Processes der Condensation und Absorption *frei wird*, d. i. diejenige Wärme F, welche während des Processes dem System entzogen werden muss, falls seine Temperatur constant bleiben soll. Mit andern Worten: Wir wollen diejenige Wärme F berechnen, welche dem Systeme entzogen werden muss, wenn dasselbe längs einer *Curve constanter Temperatur*

(21.) vom Zustande (t, x_0) zum Zustande (t, x_1)

fortschreiten soll, wo x_0 und x_1 beliebige Zahlen sein mögen*). Diese frei werdende Wärme F ist offenbar $= - Q_{01}$, wo Q_{01} die *zuzuführende* Wärme bezeichnet. Somit erhalten wir:

$$F = - Q_{01}\,,$$

d. i. nach (17.)

(22.) $$F = \frac{1}{\mathfrak{A}}\left[(a+t)\left(m'R'x - \frac{m''R'\log(1-\vartheta x)}{\vartheta}\right) - \mathsf{H}(t,x)\right]_{x_0}^{x_1}.$$

Dies ist diejenige Wärme F, welche während des Processes (21.) frei wird durch *Condensation* und *Absorption* zusammengenommen. Die lediglich durch *Condensation* sich entwickelnde Wärme G erhalten wir durch Bildung des Ausdruckes (22.) für den Specialfall $m'' = 0$, wobei die Function H in E übergeht. Somit folgt:

(23.) $$G = \frac{1}{\mathfrak{A}}\left[(a+t)\,m'R'x - \mathsf{E}(t,\,x)\right]_{x_0}^{x_1}.$$

*) Die Zustände (t, x_0) und (t, x_1) sollen zwei *beliebige* Zustände sein aus der Reihe:

$$(t, 0) \,.\,.\,.\,.\,.\, (t, x_0) \,.\,.\,.\,.\,.\, (t, x_1) \,.\,.\,.\,.\,.\, (t, 1)\,.$$

Im Anfangszustande $(t, 0)$ dieser Reihe wird alles Wasser dampfförmig, und alles Gas suspendirt sein, während andererseits im Endzustande $(t, 1)$ alles Wasser tropfbar flüssig, und alles Gas absorbirt ist. Demgemäss findet zwischen den Zahlen x_0 und x_1 die Relation statt: $0 < x_0 < x_1 < 1$.

Subtrahiren wir endlich G von F, so erhalten wir die lediglich durch *Absorption* erzeugte Wärme. Bezeichnen wir also diese letztere mit H, so ist:

$$(24.)\quad H = \frac{1}{\mathfrak{A}}\left[-(a+t)\frac{m''R''\lg(1-\vartheta x)}{\vartheta} + \mathsf{E}(t,x) - \mathsf{H}(t,x)\right]_{x_0}^{x_1},$$

oder falls wir für $\mathsf{H}(t,x)$, $\mathsf{E}(t,x)$ ihre Werthe (17.), (19.) substituiren:

$$(25.)\quad H = \frac{m''R''(a+t)^2}{\mathfrak{A}}\left[\frac{d\lg\Omega}{dt}\,\frac{1-x}{1-\vartheta x} - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\lg(1-\vartheta x)}{\vartheta}\right) - \frac{\lg(1-\vartheta x)}{(a+t)\vartheta}\right]_{x_0}^{x_1}.$$

Uebrigens mag dahingestellt bleiben, ob diese *Repartirung* der ganzen frei werdenden Wärme F auf die Processe der Condensation und Absorption einzeln genommen — eine wirklich berechtigte ist oder nicht.

§ 64.

Zweiter Fall: Die Absorption erfolgt unter plötzlicher Störung des Gleichgewichtes bei constantem äussern Druck.

Das Gas m'' befinde sich in dem cylindrischen Apparat (Fig. 5, pg. 34) im Gleichgewicht unter einer gegebenen Belastung; und gleichzeitig befinde sich innerhalb des Gases eine Glaskugel, welche mit der gegebenen Wassermasse m' gefüllt ist*).

Denken wir uns nun (durch irgend welchen Mechanismus) im Augenblick α die Glaskugel gesprengt, so erfolgt eine *plötzliche Störung des Gleichgewichtes*, ein fortschreitendes Sinken des Stempels. Denn das Gas wird in das Wasser hineingedrückt und von diesem absorbirt, während gleichzeitig ein Theil des Wassers in Dampf übergeht. Das Sinken des Stempels wird solange fortdauern, bis schliesslich in einem gewissen Augenblick δ ein *neuer Gleichgewichtszustand* eintritt. Ist (wie wir voraussetzen wollen) die gegebene constante Belastung von hinreichendem Gewicht, so wird bei diesem neuen Gleichgewichtszustande δ alles Wasser tropfbarflüssig und alles Gas absorbirt sein**). — Wir wollen diejenige Wärme F

*) Die Glaskugel soll mit *tropfbarflüssigem gasfreiem* Wasser *vollständig* angefüllt sein, und diese in der Kugel enthaltene Wassermasse bezeichnen wir mit m'.

**) Wir setzen also voraus, die gegebene constante Belastung sei

berechnen, welche während des Processes $\alpha\delta$ *frei wird*, d. i. diejenige Wärme F, welche dem System m', m'' während des Processes $\alpha\delta$ entzogen werden muss, falls seine Temperatur constant bleiben soll.

Im Augenblick α ist m' tropfbarflüssig und m'' gasförmig, während im Augenblick δ die *ganze* Masse $m' + m''$ tropfbarflüssig ist. Bezeichnen wir also die in diesen Augenblicken α und δ occupirten Volumina respective mit v', v'' und w, so ist mit Rücksicht auf (2.):

(26.)

α	δ
$\left.\begin{matrix} m' \\ m'' \end{matrix}\right)$ ————	$m' + m''$
$\begin{cases} v' \\ v'' \end{cases}$	w

NB. Die Temperatur t und der äussere Druck P werden *constant* erhalten.

$$(27.) \qquad v' = m'\omega, \qquad v'' = \frac{m''R''(a+t)}{P}, \qquad \mathrm{w} = m'\omega,$$

wo P den Druck der constanten Belastung vorstellt, bezogen auf die Flächeneinheit.

Ist E die Energie des Systems m', m'', so wird nach dem allgemeinen Princip der Energie:

$$E_\delta - E_\alpha = S_{\alpha\delta} + \mathfrak{A}\,Q_{\alpha\delta},$$

oder mit Rücksicht auf einen früheren Satz (pg. 114, 115):

$$E_\delta - E_\alpha = P(V_\alpha - V_\delta) + \mathfrak{A}\,Q_{\alpha\delta}.$$

Nun ist offenbar $Q_{\alpha\delta} = - F$, wo F die zu berechnende *frei werdende* Wärme repräsentirt. Ferner ist mit Rücksicht auf (26.), (27.):

---

von solcher Grösse, dass ihr Druck bezogen auf die Flächeneinheit der Bedingung entspricht:

$$P \gtrless \frac{R'(a+t)}{\Omega} + \frac{m''}{m'}\frac{1}{\mathrm{B}};$$

vgl. pg. 207.

$$V_\alpha = v' + v'' = m'\omega + \frac{m''R''(a+t)}{P}, \quad \text{und:} \quad V_\beta = \mathrm{w} = m'\omega .$$

Somit folgt:

$$E_\delta - E_\alpha = m''R''(a+t) - \mathfrak{A}F. \tag{28.}$$

Offenbar existiren unendlich viele Wege, auf denen das System m', m'' aus dem Zustande α in den Zustand δ übergehen kann. Bei dem *hier* benutzten Wege haben wir für die Differenz $E_\delta - E_\alpha$ den Ausdruck (28.) erhalten. Bei Anwendung eines *andern* Weges werden wir im Allgemeinen für jene Differenz einen *andern* Ausdruck finden. Zwei solche Ausdrücke müssen aber nothwendig einander *gleich* sein; und die so entstehende Gleichung wird vielleicht dienen können zur näheren Bestimmung der Wärmemenge F.

Indem wir diesen Plan verfolgen, benutzen wir als *zweiten* Weg einen Weg $\alpha\beta\gamma\delta$, der angedeutet sein mag durch folgendes Schema:

(29.)

α	β	γ	δ
m' —— m'	m'		
m'' —— m''	m'' } ——	$m' + m''$ ——	$m' + m''$
$\{v', v''$	$w', w''\}$	$w' + w''$	w

NB. Die Temperatur t wird während des ganzen Processes $\alpha\beta\gamma\delta$ *constant* erhalten.

Wir wollen nämlich annehmen, während des Zustandes α sei jede der beiden Substanzen m' und m'' in ein besonderes Gefäss eingeschlossen*). Die Volumina v' und v'' dieser Gefässe müssen alsdann [vgl. (27.)] die Werthe besitzen:

$$(30.) \qquad \begin{aligned} v' &= m'\omega , \\ v'' &= \frac{m''R''(a+t)}{P} . \end{aligned}$$

Diese Gefässe wollen wir nunmehr *sich ausdehnen* lassen, bis ihre Volumina schliesslich in einem gewissen Augenblick β

*) Selbstverständlich sollen die Zustände α und δ *genau dieselben* sein, wie bisher (26.).

zwei *exorbitante* Werthe w' und w'' erreichen*). In jenem Augenblick β sind alsdann die Substanzen m' und m'' immer noch von einander getrennt, die eine bestehend aus ungemein dünnem Wasserdampf, die andere aus ausserordentlich dünnem Gase. — Unmittelbar darauf bringen wir diese beiden gasförmigen Materien in gegenseitige Berührung, und lassen sie in einander *diffundiren*. So entsteht im Augenblick γ ein das Volumen $w' + w''$ erfüllendes gleichförmiges Gemenge von Wasserdampf und Gas. — Dieses Gemenge endlich *drücken wir soweit zusammen*, bis schliesslich alles Wasser tropfbar flüssig, und alles Gas vom Wasser absorbirt ist. Hiebei sinkt das Volumen $w' + w''$ zum Werthe

(31.) $$\mathrm{w} = m'\omega$$

hinab; so dass also der Endzustand δ identisch ist mit demjenigen Zustande δ, zu welchem der *erste* Weg (26.) hinführte.

Nachträglich ist hinzuzufügen, *dass wir die Temperatur t des Systems m', m'' während des ganzen Processes $\alpha\beta\gamma\delta$ uns constant erhalten denken.*

Indem wir nun näher eingehen auf die einzelnen Epochen $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$, wollen wir annehmen, dass die eben genannte constante Temperatur t eine *niedrige* sei. Der während des Processes $\alpha\beta\gamma\delta$ zeitweilig auftretende *Wasserdampf* und das dabei ebenfalls zeitweilig auftretende *Gemenge von Wasserdampf und Gas* werden alsdann, nach einer schon gemachten Voraussetzung (3.),

(32.) *dem Mariotte-GayLussac'schen Gesetz entsprechen, mithin Energien besitzen, die lediglich von der Temperatur abhängen* [vgl. den Satz, pg. 152].

Die Epoche $\alpha\beta$ der Volumvergrösserung. — Während dieser Zeit sind m' und m'' getrennt, also auch getrennt zu behandeln.

Die Wassermasse m' schreitet fort längs einer Curve constanter Temperatur, indem sie zunächst das Verdampfungsgebiet von der linken zur rechten Grenzcurve, und sodann

---

*) Man stelle sich etwa vor, dass die Volumina w', w'' Tausende von Cubik*meilen* betragen, während die Volumina v', v'' durch wenige Cubik*zolle* ausgedrückt sind.

einen Theil des überhitzten Gebietes durchwandert, bis ihr Volumen schliesslich den exorbitanten Werth w' erreicht. Es zerfällt somit die Zeit $\alpha\beta$ in zwei Abschnitte:

$$\alpha \ldots\ldots \varrho \ldots\ldots\ldots \beta,$$

nämlich in den Verdampfungsprocess $\alpha\varrho$ und in den Dampfexpansionsprocess $\varrho\beta$. Während des Verdampfungsprocesses $\alpha\varrho$ sinkt die Masse μ' des tropfbar flüssigen Wassers von m' auf 0, mithin der Quotient $x = \frac{\mu'}{m'}$ von 1 auf 0. Bezeichnen wir also die Energie von m' mit E', so ist nach (19.): $E_\alpha' = \mathsf{E}(t, 1)$, und: $E_\varrho' = \mathsf{E}(t, 0)$, mithin:

$$E_\varrho' - E_\alpha' = \mathsf{E}(t, 0) - \mathsf{E}(t, 1).$$

Während des Expansionsprocesses $\varrho\beta$ ist nur Dampf vorhanden. Die Energie E' dieses Dampfes ist aber nach (32.) nur abhängig von der Temperatur, folglich constant, weil die Temperatur constant bleibt; folglich:

$$E_\beta' - E_\varrho' = 0.$$

Durch Addition dieser beiden Formeln ergiebt sich:

$$E_\beta' - E_\alpha' = \mathsf{E}(t, 0) - \mathsf{E}(t, 1).$$

Andererseits ist die Energie E'' des Gases m'' nur eine Function der Temperatur (Satz, pg. 51); sie ist daher während der Epoche $\alpha\beta$ constant, weil die Temperatur constant bleibt. Folglich:

$$E_\beta'' - E_\alpha'' = 0.$$

Bezeichnen wir also die Energie beider Substanzen m' und m'' zusammengenommen mit E, so erhalten wir durch Addition der beiden letzten Formeln:

$$(33.) \qquad E_\beta - E_\alpha = \mathsf{E}(t, 0) - \mathsf{E}(t, 1).$$

Die Epoche $\beta\gamma$ der Diffusion. — Die Energie eines Gasgemenges bei gegebener Temperatur ist gleich der Summe derjenigen Energien, welche die Bestandtheile einzeln genommen bei derselben Temperatur besitzen (pg. 166). Dieser Satz ist hier unmittelbar anwendbar, weil der Wasserdampf während der Zeit $\beta\gamma$ das exorbitante Volumen w' resp. $w' + w''$ erfüllt, mithin einen so hohen Grad von Verdünnung besitzt, dass er unbedenklich wie ein vollkommenes Gas behandelt werden darf. Folglich wird die Energie des im Augenblick

γ vorhandenen Gemenges von Dampf und Gas gleich sein der Summe derjenigen Energien, welche Dampf und Gas einzeln im Augenblick β besitzen. Wir erhalten somit: $E_\gamma = E_\beta' + E_\beta''$, oder einfacher geschrieben: $E_\gamma = E_\beta$, oder was dasselbe ist:

$$(34.)\qquad E_\gamma - E_\beta = 0\,.$$

Die Epoche $\gamma\delta$ der Volumverkleinerung. — Die Epoche $\gamma\delta$ zerfällt in zwei Abschnitte:

$$\gamma\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,\varrho\,.\,.\,.\,.\,\delta\,,$$

nämlich in den Compressionsprocess $\gamma\varrho$ und in den Condensationsprocess $\varrho\delta$.

Die Energie E des Dampf- und Gas-Gemenges $m' + m''$ ist nach (32.) nur abhängig von der Temperatur. Folglich ist sie während der Zeit $\gamma\varrho$ constant, weil die Temperatur constant bleibt. Folglich:

$$E_\varrho - E_\gamma = 0\,.$$

Im Augenblick ϱ beginnen die Vorgänge der Condensation und Absorption; und zwar wächst die Menge μ' des tropfbar flüssigen Wassers während der Zeit $\varrho\delta$ von 0 auf m', mithin der Quotient $x = \frac{\mu'}{m'}$ von 0 auf 1. Somit folgt aus (17.): $E_\varrho = \mathsf{H}(t, 0)$, und $E_\delta = \mathsf{H}(t, 1)$, also:

$$E_\delta - E_\varrho = \mathsf{H}(t, 1) - \mathsf{H}(t, 0)\,.$$

Durch Addition der beiden letzten Gleichungen erhalten wir:

$$(35.)\qquad E_\delta - E_\gamma = \mathsf{H}(t, 1) - \mathsf{H}(t, 0)\,.$$

Zusammenfassung der erhaltenen Formeln. — Wir hatten *früher* gefunden (28.):

$$(36.)\qquad E_\delta - E_\alpha = m''R'(a + t) - \mathfrak{A}F\,.$$

Andererseits finden wir *gegenwärtig* durch Addition der drei Formeln (33.), (34.), (35.):

$$E_\delta - E_\alpha = \{\mathsf{H}(t,1) - \mathsf{H}(t,0)\} - \{\mathsf{E}(t,1) - \mathsf{E}(t,0)\}\,,$$

oder kürzer geschrieben:

$$(37.)\qquad E_\delta - E_\alpha = \Big[\mathsf{H}(t,x) - \mathsf{E}(t,x)\Big]_{x=0}^{x=1}\,.$$

Durch Combination dieser beiden Resultate (36.), (37.) folgt sofort:

(38.) $$\mathfrak{A}F = \Big[\mathsf{E}(t,x) - \mathsf{H}(t,x)\Big]_{x=0}^{x=1} + m''R''(a+t)^2 \frac{d\lg(a+t)}{dt}.$$

Nun ist aber nach (17.), (19.):

$$\mathsf{E}(t,x) - \mathsf{H}(t,x) = \Psi(t) - \Phi(t) - (a+t)^2 \frac{\partial}{\partial t}\Big(\frac{m''R''\lg(1-\vartheta x)}{\vartheta}\Big)$$
$$+ (a+t)^2 m''R'' \frac{1-x}{1-\vartheta x}\frac{d\lg\Omega}{dt},$$

mithin:

$$\Big[\mathsf{E}(t,x) - \mathsf{H}(t,x)\Big]_{x=0}^{x=1} = -(a+t)^2 \frac{\partial}{\partial t}\Big(\frac{m''R''\lg(1-\vartheta)}{\vartheta}\Big)$$
$$- (a+t)^2 m''R'' \frac{d\lg\Omega}{dt}.$$

Somit erhalten wir:

(39.) $$\mathfrak{A}F = m''R''(a+t)^2\Big\{\frac{d\lg(a+t)}{dt} - \frac{d}{dt}\Big(\frac{\lg(1-\vartheta)}{\vartheta}\Big) - \frac{d\lg\Omega}{dt}\Big\},$$

und gelangen also zu folgendem Satz*):

Wird die Gasmasse m'' bei einer constanten niedrigen Temperatur t und unter Anwendung eines constanten Druckes P von der Wassermasse m' vollständig absorbirt, so hat die dabei frei werdende Wärme F den Werth:

(40.) $$F = \frac{m''R''(a+t)^2}{\mathfrak{A}}\frac{d}{dt}\Big\{\log\Big(\frac{a+t}{\Omega}\Big) - \frac{\Omega}{\Omega-\beta}\log\Big(\frac{\beta}{\Omega}\Big)\Big\},$$

wo

(41.) $$\beta = R''(a+t)\mathsf{B}$$

*ist. — Hier bezeichnet R'' die Constante des Mariotte'schen Gesetzes für das gegebene Gas, ferner $\Omega = \Omega(t)$ das specifische Volumen des gesättigten Wasserdampfes, endlich $\mathsf{B} = \mathsf{B}(t)$ den Bunsen'schen Absorptionscoefficienten**).*

---

*) Es ist zu beachten, dass nach (6.) $\vartheta = \frac{\Omega-\beta}{\Omega}$, mithin $1-\vartheta = \frac{\beta}{\Omega}$ ist.

**) Dabei sei bemerkt, dass die von *Bunsen selber* mit dem Namen des *Absorptionscoefficienten* belegte Grösse eine etwas andere ist. Bezeichnet man *diese* mit b, so sind die zwischen b und B, β stattfindenden Relationen folgende:

$$b = aR''\mathsf{B} = \frac{a\beta}{a+t},$$

wo R'' die oben genannte Bedeutung besitzt, und a die bekannte Constante (die Zahl 273) bezeichnet.

Die Wärme F ist also proportional der Quantität m'' des absorbirten Gases, und sonst nur noch eine Function der Temperatur. Sie ist unabhängig von der Quantität m' des angewendeten Wassers, ferner unabhängig von der Stärke P des benutzten constanten Druckes.

Nur muss die Stärke dieses Druckes P der Art sein, dass unter seiner Einwirkung schliesslich *alles* Gas absorbirt wird*). Auch müssen, falls die Formel (40.) anwendbar sein soll, Wasser und Gas *vor* Beginn der Absorption von einander getrennt sein.

Nach der Beobachtung ist β klein gegen Ω. Vernachlässigt man β gegen Ω, so gewinnt der in (40.) nach t differenzirte Ausdruck $\{\cdot\cdot\}$ die einfachere Gestalt

$$\log\frac{a+t}{\Omega} - \log\frac{\beta}{\Omega} = \log\frac{a+t}{\beta};$$

es ist aber nach (41.)

$$\log\frac{a+t}{\beta} = -\log R' - \log \mathsf{B}.$$

Somit geht die Formel (40.) über in:

$$F = -\frac{m''R''(a+t)^2}{\mathfrak{A}}\frac{d\log\mathsf{B}}{dt}. \tag{42.}$$

Die hier dargelegte Theorie, namentlich auch die Formeln (40.) und (42.) sind von *Kirchhoff* entwickelt. Es liegen, wie *Kirchhoff* bemerkt (Pogg. Annal. Bd. 103, pg. 194) die nöthigen experimentellen Data vor, um jene Formeln für *Ammoniak* und *schweflige Säure* zu prüfen. Denn *Favre* und *Silbermann* haben die Wärme F für diese beiden Gase bestimmt, und *Bunsen* hat für sie den Werth von $\mathsf{B}(t)$ ermittelt. *Kirchhoff* findet zwischen den *beobachteten* und zwischen den nach Formel (40.), resp. (42.) *berechneten* Werthen von F grosse Abweichungen. Hieraus dürfte zu schliessen sein, dass die der Theorie zu Grunde gelegten Hypothesen (pg. 203) für Gase, die in so grossen Mengen wie Ammoniak und schweflige Säure absorbirt werden, nicht mehr zulässig sind.

---

*) Vgl. die zweite Note auf pg. 213.

§ 65.

Dritter Fall. Derselbe unterscheidet sich von dem zweiten nur durch grössere Allgemeinheit.

Wir beginnen mit folgender allgemeinen Frage: Im Augenblick A seien das gegebene Wasser m' und das gegebene Gas m'' *von einander getrennt*, das Wasser sei tropfbarflüssig und von der Temperatur t, das Gas ebenfalls von der Temperatur t. In irgend einem späteren Augenblick B mögen sich Wasser und Gas *in demselben Gefäss* befinden, und zwar in einem Zustande, der charakterisirt ist durch die Angaben: $t = \tau$, $x = \xi$. Wie gross ist die Differenz derjenigen Energien E_A und E_B, welche das System m', m'' in jenen beiden Augenblicken besitzt?

Um diese Frage zu beantworten, schalten wir zwischen A und B die vorhin besprochenen Zustände α, δ ein:

$$\begin{matrix} A & \ldots\ldots & \alpha & \ldots\ldots & \delta & \ldots\ldots & B \\ t, p', p'' & & t, P & & t, x = 1 & & \tau, \xi \end{matrix}$$

Indem wir nämlich die beiden Substanzen zunächst von einander getrennt lassen, verstärken wir bei constant erhaltener Temperatur ihre ursprünglichen Spannungen p', p'' bis zu demjenigen Drucke P, welcher ausreichend sein würde, um nach erfolgter Vereinigung die ganze Gasmasse in das Wasser hineinzupressen (zur Absorption zu bringen). In solcher Weise entsteht aus A der früher besprochene Zustand α. Leicht ergiebt sich nun, dass die Energie E des Systems m', m'' in A und α *dieselbe* ist*), also die Gleichung:

$$E_\alpha - E_A = 0\,.$$

Ferner erhalten wir aus (37.):

$$E_\delta - E_\alpha = \Big[\mathsf{H}(t, x) - \mathsf{E}(t, x)\Big]_{x=0}^{x=1};$$

und endlich folgt aus der Definition von H (17.):

$$E_B - E_\delta = \mathsf{H}(\tau, \xi) - \mathsf{H}(t, 1)\,.$$

---

*) Die Energie von m'' bleibt nämlich beim Uebergange von A nach α constant, weil die Energie eines Gases nur eine Function der Temperatur ist. Andrerseits erleidet die Energie des *tropfbar flüssigen* Wassers m' beim Uebergange von A nach α im Allgemeinen nur eine *minimale* Veränderung. Vgl. ügrigens die Note pg. 228.

Durch Addition dieser drei Formeln erhalten wir die verlangte Antwort:

(43.) $E_B - E_A = \{\mathsf{H}(\tau, \xi) - \mathsf{H}(t, 0)\} - \{\mathsf{E}(t, 1) - \mathsf{E}(t, 0)\}$,

mithin folgenden Satz:

(44.) *Bringt man eine Quantität tropfbar flüssigen Wassers m' und eine Quantität Gas m'', beide von der Temperatur t, mit einander in Berührung, und bezeichnet man den schliesslich (nach irgend welchen mechanischen und calorischen Einwirkungen) resultirenden Gleichgewichtszustand mit (τ, ξ), so wird die Energie des Systems m', m'' beim Uebergang aus jenem Anfangszustande in diesen Endzustand zugenommen haben um:*

$$\{\mathsf{H}(\tau, \xi) - \mathsf{H}(t, 0)\} - \{\mathsf{E}(t, 1) - \mathsf{E}(t, 0)\},$$

wo H *und* E *die früher* (pg. 210, 211) *angegebenen Functionen sind.*

Solches vorangeschickt, gehen wir über zur Vervollständigung der im vorhergehenden §. angestellten Untersuchung, indem wir die dort gemachte Voraussetzung, der Druck sei so stark, dass schliesslich *alles* Gas absorbirt werde, gegenwärtig fallen lassen.

Wir wollen annehmen, der Process $\alpha\delta$

(45.)

$$\underbrace{\alpha}\qquad\qquad\qquad\underbrace{\delta}$$

$$\left.\begin{matrix} m' \\ m'' \end{matrix}\right) \text{———————} \; m' + m''$$

$$\left\{\begin{matrix} v' \\ v'' \end{matrix}\right. \qquad\qquad\qquad w$$

NB. Die Temperatur t und der äussere Druck p werden *constant* erhalten.

werde in genau derselben Weise wie früher (pg. 213, 214) bewerkstelligt, nur werde an Stelle des damaligen Druckes P, ein *weniger* starker Druck p angewendet, so dass bei dem schliesslich eintretenden Gleichgewichtszustande δ ein gewisser Theil $m'x$ des gegebenen Wassers dampfförmig, und

ein Theil des Gases in diesem Dampfe suspendirt ist*). Jene Dampfmenge $m'x$ bestimmt sich, falls p gegeben ist, durch die Gleichung (5.):

$$(46.)\qquad p = \frac{a+t}{m'\Omega}\left(m'R' + \frac{m''R''}{1-\vartheta x}\right).$$

Sodann bestimmen sich die Volumina v', v'', w (45.) durch (2.) und (5.); man erhält:

$$(47.)\qquad \begin{aligned} v' &= m'\omega, \\ v'' &= \frac{m''R''(a+t)}{p}, \end{aligned} \qquad \mathrm{w} = m'[x\omega + (1-x)\Omega].$$

Sodann folgt aus dem allgemeinen Princip der Energie:

$$(48.)\qquad \begin{aligned} E_\delta - E_\alpha &= S_{\alpha\delta} + \mathfrak{A}Q_{\alpha\delta}, \\ &= p(V_\alpha - V_\delta) - \mathfrak{A}F, \\ &= p(v' + v'' - \mathrm{w}) - \mathfrak{A}F, \end{aligned}$$

wo F die während des Processes $\alpha\delta$ *frei werdende* Wärme bezeichnet. Substituirt man hier für v', v'', w die Werthe (47.), und vernachlässigt man dabei ω gegen Ω, so wird:

$$(49.)\qquad E_\delta - E_\alpha = m''R''(a+t) - m'p(1-x)\Omega - \mathfrak{A}F.$$

Andererseits aber können wir den Werth der Differenz $E_\delta - E_\alpha$ direct nach Satz (44.) angeben; wir erhalten:

$$(50.)\qquad E_\delta - E_\alpha = \{\mathsf{H}(t,x) - \mathsf{H}(t,0)\} - \{\mathsf{E}(t,1) - \mathsf{E}(t,0)\},$$

wo x die durch (46.) bestimmte Zahl bezeichnet.

Durch Combination von (49.) und (50.) erhalten wir schliesslich den Werth von F. Die weitere Ausführung dieser Rechnung mag unterbleiben.

§ 66.

Vierter Fall: Die Absorption erfolgt unter plötzlicher Störung des Gleichgewichtes bei constantem Volumen.

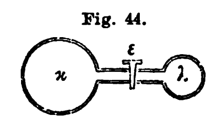
Der zwischen den Gefässen $\varkappa$ und λ vorhandene Canal (Fig. 44) sei durch den Hahn ε gesperrt. Das Gefäss $\varkappa$ umschliesse die gegebene tropfbarflüssige Wassermasse m', und das Gefäss λ enthalte die gegebene Gasmasse m''.

*) Wir setzen also voraus, der gegenwärtige Druck p entspreche der Bedingung:

$$p < \frac{R'(a+t)}{\Omega} + \frac{m''}{m'}\frac{1}{\mathsf{B}}.$$

Oeffnen wir nun im Augenblick α den Hahn ε, so entsteht eine plötzliche *Störung des Gleichgewichtes*, indem ein Theil des Wassers verdampft und gleichzeitig ein Theil des Gases vom Wasser absorbirt wird, — bis schliesslich in einem gewissen Augenblick δ ein *neuer Gleichgewichtszustand* eintritt. — Wir wollen diejenige Wärme F berechnen, welche während des Processes $\alpha\delta$ *frei wird*, d. i. diejenige Wärme F, welche dem System m', m'' während des Processes $\alpha\delta$ entzogen werden muss, falls seine Temperatur constant bleiben soll.

Fig. 44.



Bezeichnen wir die Menge des Wasserdampfes im Zustande δ mit $m'x$, so bestimmt sich x durch die Gleichung (5.):

$$v = m'[x\omega + (1 - x)\Omega], \tag{51.}$$

wo v das Volumen beider Gefässe $\varkappa$ und λ zusammengenommen vorstellt. Bezeichnen wir ferner die Energie des Systems m', m'' mit E, so erhalten wir nach dem allgemeinen Princip der Energie:

$$E_\delta - E_\alpha = S_{\alpha\delta} + \mathfrak{A}Q_{\alpha\delta}.$$

Im gegenwärtigen Fall ist offenbar $S_{\alpha\delta} = 0$ und $Q_{\alpha\delta} = -F$. Somit folgt:

$$E_\delta - E_\alpha = -\mathfrak{A}F. \tag{52.}$$

Andererseits aber können wir den Werth von $E_\delta - E_\alpha$ auch direct bestimmen auf Grund des Satzes (44.); wir erhalten:

$$E_\delta - E_\alpha = \{\mathsf{H}(t, x) - \mathsf{H}(t, 0)\} - \{\mathsf{E}(t, 1) - \mathsf{E}(t, 0)\}, \tag{53.}$$

wo t die während des Processes $\alpha\delta$ constant erhaltene Temperatur, und x die durch (51.) bestimmte Zahl bezeichnet.

Durch Combination von (52.) und (53.) erhalten wir schliesslich den Werth von F. Die weitere Ausführung dieser Rechnung mag unterbleiben.

Neuntes Capitel.

Anwendung der allgemeinen Theorie auf feste und tropfbarflüssige Substanzen*).

§ 67.

Das Volumen als Function von Temperatur und Druck.

Das Volumen v einer gegebenen Substanz M ist eine Function von Temperatur und Druck:

(1.) $$v = f(t, p),$$

woraus folgt:

(2.) $$dv = \frac{\partial f(t,p)}{\partial t} dt + \frac{\partial f(t,p)}{\partial p} dp.$$

Ist die Substanz M *fest* oder *tropfbarflüssig*, mithin ihre Zusammendrückbarkeit nur eine geringe**), so pflegt man der letzteren Formel folgende Gestalt zu geben:

(3.) $$dv = v\left(\varepsilon dt - \frac{3}{\mu} dp\right),$$

wo man in den meisten Fällen statt v auch v_0 setzen darf, d. i. denjenigen speciellen Werth, welchen das Volumen der Substanz annimmt für $t = 0$ und $p = 0$. Man nennt ε den *Ausdehnungscoefficienten*, und (wenigstens bei festen Sub-

---

*) Wir werden uns in diesem Capitel auf das Nothwendigste beschränken. In Betreff einer ausführlicheren Darstellung, namentlich aber in Betreff der experimentellen und numerischen Angaben mag verwiesen sein auf die Werke von *Zeuner* und *Verdet*.

**) Hin und wieder sind allerdings *feste* und *tropfbarflüssige* Substanzen schon in den früheren Capiteln behandelt worden. Während aber damals die Zusammendrückbarkeit dieser Substanzeu in der Regel vernachlässigt wurde, soll dieselbe gegenwärtig mit in Rechnung gebracht werden.

stanzen) μ den *Elasticitätscoefficienten.* Wir werden im Folgenden diese Coefficienten als bekannt (d. i. als bekannte Functionen von t, p) betrachten.

Die Curven constanten Volumens. — Setzt man $v =$ Const., so folgt aus (3.):

$$0 = \varepsilon dt - \frac{3}{\mu} dp,$$

d. i.

$$dp = \frac{\varepsilon\mu}{3} dt. \tag{4.}$$

Hieraus kann man (ε und μ als bekannt vorausgesetzt) berechnen, um wie viel bei constant erhaltenem Volumen der Druck einer Flüssigkeit gegen die Gefässwandungen durch Temperaturerhöhung sich steigert.

Die Curven constanten Druckes. — Setzt man $p =$ Const., so folgt aus (3.):

$$dv = v \varepsilon dt. \tag{5.}$$

Bei constantem Druck und steigender Temperatur findet aber zuweilen eine *Verkleinerung* des Volumens statt, z. B. beim *Wasser* zwischen 0^0 und 4^0. Hieraus folgt, dass der Ausdehnungscoëfficient ε des Wassers in dem genannten Temperaturintervall *negativ* ist.

Die Curven constanter Temperatur. — Setzt man $t =$ Const., so folgt aus (3.):

$$dv = -\frac{3v}{\mu} dp \tag{6.}$$

Hieraus ist ersichtlich, dass μ stets *positiv* ist. Denn bei constanter Temperatur und wachsendem Druck muss das Volumen nothwendig abnehmen.

§ 68.

Die Energie und die Wärmecapacitäten.

Independente Variable: v, p. — Nimmt man v, p zu inpendenten Variablen, so gelten für die Energie E der Substanz und für ihre Wärmecapacitäten C_v, C_p die Formeln (pg. 103):

$$dE = \eth S + \mathfrak{A}\eth Q,$$
$$\eth S = -p\,dv,$$
$$\eth Q = C_p \frac{\partial t}{\partial v} dv + C_v \frac{\partial t}{\partial p} dp,$$
$$C_p - C_v = \frac{a+t}{\mathfrak{A}\frac{\partial t}{\partial v}\frac{\partial t}{\partial p}}.$$

Nun ist nach (3.):

$$dt = \frac{1}{\varepsilon v} dv + \frac{3}{\varepsilon\mu} dt,$$

mithin:

$$\frac{\partial t}{\partial v} = \frac{1}{\varepsilon v}, \qquad \frac{\partial t}{\partial p} = \frac{3}{\varepsilon\mu}.$$

Somit erhalten wir:

$$(7.)\quad \begin{cases} dE = \eth S + \mathfrak{A}\eth Q, \\ \eth S = -p\,dv, \\ \eth Q = C_p \dfrac{dv}{\varepsilon v} + C_v \dfrac{3\,dp}{\varepsilon\mu}, \\ C_p - C_v = \dfrac{\mu\varepsilon^2 v}{3}\dfrac{a+t}{\mathfrak{A}}. \end{cases}$$

Mit Hülfe der letzten Formel kann C_v berechnet werden, sobald C_p experimentell bestimmt ist.

Independente Variable: t, p. — Um in den Formeln (7.) dt, dp statt dv, dp einzuführen, hat man für dv den Werth (3):

$$dv = v\left(\varepsilon\,dt - \frac{3}{\mu}dp\right)$$

zu substituiren. Jene Formeln nehmen alsdann folgende Gestalt an:

$$(8.)\quad \begin{cases} dE = \eth S + \mathfrak{A}\eth Q, \\ \eth S = -pv\left(\varepsilon\,dt - \dfrac{3}{\mu}dp\right), \\ \eth Q = C_p\left(dt - \dfrac{3\,dp}{\varepsilon\mu}\right) + C_v\dfrac{3\,dp}{\varepsilon\mu}, \\ \quad\;\; = C_p\,dt - (C_p - C_v)\dfrac{3\,dp}{\varepsilon\mu}, \\ \quad\;\; = C_p\,dt - \dfrac{\varepsilon v(a+t)}{\mathfrak{A}}dp. \end{cases}$$

Soll ermittelt werden, um wieviel die Energie E der gegebenen Substanz bei *constant erhaltener Temperatur* durch Druck-

vermehrung zunimmt, so hat man $t = \text{Const.}$ zu setzen; wodurch sich ergiebt:

$$(9.)\quad \begin{cases} dE = \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q, \\ \bar{d}S = + \frac{3pv}{\mu} dp, \\ \bar{d}Q = - \frac{\varepsilon v(a+t)}{\mathfrak{A}} dp. \end{cases}$$

Nun ist der Ausdehnungscoefficient ε für *Wasser* (wie schon erörtert wurde) bald negativ bald positiv, und dem entsprechend der Werth von $\bar{d}Q$ bald positiv bald negativ. *Will man also eine gegebene Wassermasse comprimiren, und während dieser Compression die Temperatur constant erhalten, so wird dem Wasser Wärme zuzuführen oder zu entziehen sein, jenachdem jene constant zu erhaltende Temperatur unter oder über 4⁰ liegt**).

Die calorischen Curven. — Beim Fortgang längs einer calorischen Curve ist $\bar{d}Q = 0$, also nach der letzten Formel (8.):

$$0 = C_p dt - \frac{\varepsilon v(a+t)}{\mathfrak{A}} dp.$$

Fügt man noch die allgemeine Formel (3.) hinzu:

$$dv = \varepsilon v dt - \frac{3v}{\mu} dp,$$

so bestimmen sich die Verhältnisse $dt : dv : dp$. Man erhält:

$$(10.)\quad \begin{aligned} dt &= \frac{\varepsilon v(a+t)}{\mathfrak{A} C_p} dp. \\ dv &= \left(\frac{\varepsilon^2 v^2 (a+t)}{\mathfrak{A} C_p} - \frac{3v}{\mu}\right) dp. \end{aligned}$$

Nun ist der Ausdehnungscoefficient ε des Wassers negativ zwischen 0^0 und 4^0. Denkt man sich also eine gegebene Wassermasse, deren Temperatur zwischen 0^0 und 4^0 liegt, von einer adiathermanen Hülle umschlossen, so wird diese Wassermasse durch Compression sich *abkühlen*. Oder was auf dasselbe hinauskommt: Eine Wassermasse, deren Tem-

---

*) Mit Hülfe der Formeln (9.) lässt sich, bei Substitution der betreffenden numerischen Werthe, auch darthun, dass die Energie einer tropfbarflüssigen Substanz bei constant erhaltener Temperatur durch Aenderung des Druckes nur äusserst wenig variirt. Hierdurch erlangen alsdann frühere Behauptungen [vgl. z. B. Formel (y.), pg. 192 und die Note pg. 221] ihre *Bestätigung*.

peratur zwischen 0^0 und 4^0 liegt, wird (auch falls keine adiathermane Hülle vorhanden ist) bei *schnell* eintretender Compression eine *Abkühlung* zeigen. Solches ist bestätigt durch Experimente von *Joule*.

Die linke Grenzcurve des Verdampfungsgebietes. — Bringt man die letzte der Formeln (8.) in Anwendung auf ein unendlich kleines Element BB' der in Rede stehenden Grenzcurve (Fig. 45), so erhält man

$$Q_{BB'} = \left(C_p - \frac{\varepsilon v(a+t)}{\mathfrak{A}} \frac{d\Pi(t)}{dt}\right) dt, \tag{11.}$$

wo dt den senkrechten Abstand der beiden horizontalen Linien BC und $B'C'$ bezeichnet. Es ist nämlich zu beachten, dass der Druck p sowohl im Innern als auch an der Grenze des Verdampfungsgebietes $= \Pi(t)$ ist. Setzen wir nun:

Fig. 45.

$$Q_{BB'} = h\,dt, \tag{12.}$$

wo alsdann *h die der linken Grenzcurve entsprechende Wärmecapacität* bezeichnet, so erhalten wir:

$$h = C_p - \frac{\varepsilon v(a+t)}{\mathfrak{A}} \frac{d\Pi(t)}{dt}; \tag{13.}$$

und hieraus folgt mit Rücksicht auf die früher (pg. 122) gefundene Relation:

$$\frac{d\Pi(t)}{dt} = \frac{\mathfrak{A} r}{M(a+t)(\Omega - \omega)}$$

sofort:

$$h = C_p - \frac{\varepsilon v r}{M(\Omega - \omega)}, \tag{14.}$$

oder, weil $v = M\omega$ ist:

$$h = C_p - \frac{\varepsilon \omega r}{\Omega - \omega}. \tag{15.}$$

Aus dieser Formel (15.) geht hervor, dass die der linken Grenzcurve des Verdampfungsgebietes entsprechende Wärmecapacität h nur sehr wenig verschieden ist von der Wärmecapacität C_p. Denn das specifische Volumen ω der *tropfbarflüssigen* Substanz ist sehr klein gegen das specifische Volumen Ω der *dampfförmigen* Substanz.

Anhang.

Ueber die Krönig-Clausius'sche Theorie der molecularen Stösse.

Schon *Daniel Bernoulli* hatte in seiner Hydrodynamik (1738) die Ansicht ausgesprochen, dass die Molecüle eines *Gases* nicht um bestimmte Gleichgewichtslagen oscilliren, sondern in geraden Linien mit constanten Geschwindigkeiten so lange fortlaufen, bis sie gegen andere Gasmolecüle oder gegen eine für sie undurchdringliche Wand stossen. Diese Ansicht ist später von *Krönig* und *Clausius* von Neuem ausgesprochen und weiter entwickelt worden (vgl. Clausius II, pg. 229 seq.). — Man pflegt häufig diese Theorie der molecularen Stösse ohne Weiteres mit der mechanischen Wärmetheorie zu identificiren, die eine als eine unmittelbare Consequenz der andern zu betrachten. Eine solche Anschauungsweise ist indessen unzulässig. Denn jene Theorie der molecularen Stösse beruht nur theilweise auf der mechanischen Wärmetheorie, zum andern Theil aber auf zwei völlig hypothetischen Annahmen. Diese Annahmen sind folgende:

(1.) *Erste Hypothese. — Jedes Gas ist ein Newton'sches*) System, und besteht also aus einzelnen Molecülen, deren gegenseitige Kräfte Functionen der Entfernungen sind.*

(2.) *Zweite Hypothese. — Die Temperatur eines Gases hängt lediglich ab von seiner lebendigen Kraft, und umgekehrt. Es ist also $T = \varphi(t)$, falls T die lebendige Kraft, und t die Temperatur bezeichnet.*

---

*) In Betreff dieser Ausdrucksweise vgl. pg. 9—12.

In der That werden wir im Folgenden sehen, wie man auf Grund der mechanischen Wärmetheorie und unter Zuziehung dieser beiden Hypothesen zur *Krönig-Clausius*'schen Theorie hingeleitet wird. Die dabei in Betracht kommenden Formeln der mechanischen Wärmetheorie sind folgende (vgl. pg. 27 u. 50):

$$vp = MR(a + t), \tag{3.}$$

$$E = \mathfrak{A} C_v (a + t) + \text{Const.}, \tag{4.}$$

$$\frac{MR}{\mathfrak{A}} = C_p - C_v. \tag{5.}$$

Hier bezeichnen $v, p,\ a + t$ und E das Volumen, die Spannung, die absolute Temperatur und die Energie der gegebenen Gasmasse; ferner M ihr Gewicht, C_v, C_p ihre Wärmecapacitäten, und $\mathfrak{A}$, R die bekannten Constanten. Substituiren wir in (3.) für MR den aus (5.) resultirenden Werth, und bezeichnen wir in (4.) die additive Constante mit A, so erhalten wir:

$$vp = \mathfrak{A}(C_p - C_v)(a + t), \tag{6.}$$

$$E = \mathfrak{A} C_v (a + t) + \mathsf{A}. \tag{7.}$$

§ 1.

Ableitung der Theorie der molecularen Stösse, unter Zuziehung der genannten Hypothesen.

Die gegebene Gasmasse ist nach Hypothese (1.) als ein *Newton*'sches System anzusehen. Folglich ist (pg. 11) ihre Energie

$$E = T + F, \tag{8.}$$

d. h. gleich der Summe von lebendiger Kraft und Potential. Dieses Potential F kann offenbar (weil die Gasmasse homogen ist) nur vom mittleren Molecularabstande abhängen, der ϱ heissen mag. Setzen wir, um solches anzudeuten, $F(\varrho)$ statt F, und setzen wir gleichzeitig, der Hypothese (2.) entsprechend, $T = \varphi(t)$, so erhalten wir:

$$E = \varphi(t) + F(\varrho), \tag{9.}$$

und hieraus durch Combination mit (7.):

$$F(\varrho) = \mathfrak{A} C_v (a + t) - \varphi(t) + \mathsf{A}. \tag{10.}$$

Lassen wir nun das Gas bei *constant* erhaltener Temperatur

sich somit expandiren, bis sein mittlerer Molecularabstand von ϱ auf ϱ_1 angewachsen ist, so erhalten wir für diesen neuen Zustand die mit (10.) analoge Formel:

$$F(\varrho_1) = \mathfrak{A} C_v (a + t) - \varphi(t) + \mathsf{A} . \tag{11.}$$

Aus (10.) und (11.) folgt $F(\varrho) = F(\varrho_1)$, d. i. $F =$ Const. Bei einem Gase ist also das Potential *constant*, mithin der Molecularabstand ϱ von solcher Grösse, dass die gegenseitigen Einwirkungen der Molecüle entweder Null oder verschwindend klein sind. Mit andern Worten: *Die Molecüle eines Gases befinden sich ausserhalb ihrer gegenseitigen Wirkungssphären.*

Somit werden wir mit Nothwendigkeit zur *Krönig-Clausius*schen Ansicht geführt, nach welcher jedes Gasmolecül, ohne von den übrigen afficirt zu werden, in gerader Linie und mit constanter Geschwindigkeit so lange fortläuft, bis es durch seinen Zusammenprall mit andern Molecülen oder mit sonstigen Hindernissen in eine neue Bahn geworfen wird.

Bezeichnen wir den constanten Werth des Potentiales F mit B, so reducirt sich die Formel (8.) auf:

$$E = T + \mathsf{B} ; \tag{12.}$$

d. h. die Energie des Gases ist, abgesehen von einer additiven Constanten, identisch mit seiner lebendigen Kraft.

§ 2.

Weitere Entwickelung der Theorie der molecularen Stösse.

Ein gegebenes Gasquantum befinde sich innerhalb eines geschlossnen Gefässes. Die Anzahl seiner Molecüle sei n, ferner sei μ die *Masse* des einzelnen Molecüls*), endlich sei U die mittlere Geschwindigkeit der geradlinig fortschreitenden Molecüle. Die lebendige Kraft des Gases ist alsdann $= \frac{n\mu U^2}{2}$, es sei denn, dass dem einzelnen Molecül ausser seiner fortschreitenden Bewegung noch irgend welche *andere* Bewegung innewohnt, etwa eine rotirende Bewegung oder eine schwingende Bewegung der das Molecül constituirenden Atome. Genauer

*) Es soll μ die *Masse* oder *Trägheitszahl* des Molecüls sein, mithin μg sein *Gewicht*.

ausgedrückt, repräsentirt also der Ausdruck $\frac{n\mu U^2}{2}$ nur denjenigen *Theil* der lebendigen Kraft T des Gases, welcher herrührt von den *fortschreitenden* Bewegungen; und wir erhalten daher, wenn wir diesen Theil von T mit T_f bezeichnen, die Formel:

$$(13.)\qquad T_f = \frac{n\mu U^2}{2}.$$

Es sei nun ω irgend ein Element der das Gas umschliessenden Gefässwandung. *Wir wollen den Druck* $p\omega\tau$ *zu berechnen suchen, welchen das Gas während einer gegebenen Zeit* τ *auf* ω *ausübt*; so dass also p selber den Druck vorstellt, bezogen auf Zeiteinheit und Flächeneinheit*). Zur Lösung dieser Aufgabe bedienen wir uns einer Hülfskugelfläche, die um irgend einen Punct des Elementes ω mit dem Radius 1 beschrieben ist, und benutzen zur Ortsbestimmung auf dieser Kugelfläche die Poldistanz ϑ und die geographische Länge φ. Dabei mag als Pol derjenige Punct dienen, in welchem die Kugelfläche getroffen wird von der in ihrem Mittelpunct auf ω errichteten *inneren* Normale. Diese Kugelfläche zerfällt durch ihren Aequator in eine *innere* Halbkugel, entsprechend den Werthen $\vartheta = 0^0 \ldots 90^0$, und in eine *äussere* Halbkugel, entsprechend den Werthen $\vartheta = 90^0 \ldots 180^0$.

Wir lassen in irgend welcher Richtung einen unendlich dünnen Strahlenkegel $\varkappa$ nach dem Centrum der Kugelfläche hinlaufen, und dort *endigen*, und bezeichnen das von diesen Strahlen getroffene Element der Kugelfläche mit $d\sigma_\varkappa$. Gleichzeitig wollen wir all' diejenigen Molecüle des gegebenen Gases, deren augenblickliche Bewegungsrichtung durch einen der Strahlen $\varkappa$ dargestellt ist**), als $\varkappa$-Molecüle bezeichnen.

---

*) Es ist nämlich bei diesen Untersuchungen, in denen *continuirlich* wirkende Kräfte und *momentan* wirkende Stosskräfte gleichzeitig in Betracht kommen, zweckmässig, die Kräfte auf die *Zeit* zu beziehen; indem man z. B., wenn μ die Masse (Trägheitszahl) eines Körpers und μg sein Gewicht bezeichnet, die Kraft, welche die Schwere auf diesen Körper während eines gegebenen Zeitraumes τ ausübt, von derjenigen unterscheidet, welche sie auf denselben während der Zeit*einheit* ausübt; die letztere ist μg, die erstere hingegen $\mu g \tau$.

**) $d\sigma_\varkappa$ ist irgend ein Element der Kugelfläche. Denken wir uns von allen Puncten dieses Elementes Strahlen gelegt nach dem Centrum

Da alle Bewegungsrichtungen innerhalb des Gases gleich stark vertreten sind, so wird die Anzahl dieser $\varkappa$-Molecüle mit $d\sigma_\varkappa$ proportional, nämlich $= \alpha d\sigma_\varkappa$ sein, wo α eine Constante ist. Summiren wir den Ausdruck $\alpha d\sigma_\varkappa$ über die ganze Kugelfläche, so erschöpfen wir alle überhaupt möglichen Bewegungsrichtungen, und erhalten also die Zahl n sämmtlicher im ganzen Gase vorhandenen Molecüle. Somit folgt: $\alpha \,.\, 4\pi = n$, mithin: $\alpha = \frac{n}{4\pi}\cdot$ Jene Anzahl der $\varkappa$-Molecüle ist daher

$$(14.) \qquad = \frac{n\,d\sigma_\varkappa}{4\pi}.$$

Construiren wir der Reihe nach verschiedene Strahlenkegel $\varkappa$, $\varkappa'$, etc. etc., so zerfallen sämmtliche Molecüle des gegebenen Gases in ebensoviele Gruppen, in die $\varkappa$-Molecüle, die $\varkappa'$-Molecüle, etc. etc. Dementsprechend können wir den gesuchten Druck $p\omega\tau$ in der Weise berechnen, dass wir der Reihe nach zuerst denjenigen Theil dieses Druckes bestimmen, welcher von den $\varkappa$-Molecülen herrührt, sodann denjenigen, welcher von den $\varkappa'$-Molecülen hervorgebracht wird, etc. etc. Dabei sind von diesen Molecülen immer nur diejenigen zu berücksichtigen, welche während der gegebenen Zeit τ nach ω gelangen und dort reflectirt werden. Denn nur diese von ω reflectirten Molecüle können zu dem Druck $p\omega\tau$ etwas beitragen, während die übrigen unwirksam sind.

Wir beginnen mit der Gruppe der $\varkappa$-Molecüle, indem wir uns das zugehörige Element $d\sigma_\varkappa$ auf der *inneren* Halbkugel gelegen denken. Geben wir dem Kegel $\varkappa$ (von seiner Spitze aus gerechnet) die Länge $U\tau$, so enthält derselbe offenbar in seinem Innern all' diejenigen $\varkappa$-Molecüle, welche während der Zeit τ nach seiner Spitze gelangen. Verschieben wir also diesen Kegel sich selber parallel, indem wir seine Spitze alle Puncte des Elementes ω durchlaufen lassen, so wird der durch diese Bewegung erzeugte *Cylinder* all' diejenigen $\varkappa$-Molecüle beherbergen, welche während der Zeit τ nach ω gelangen, und von ω reflectirt werden. Jener *Cylinder* hat

---

der Kugelfläche, so repräsentiren dieselben das Strahlenbündel $\varkappa$; und unter den $\varkappa$-Molecülen sind all' diejenigen zu verstehen, deren augenblickliche Bewegungsrichtung mit einem dieser Strahlen parallel und gleichlaufend ist.

das Volumen $\omega U\tau \cos\vartheta_\varkappa$, wo $\vartheta_\varkappa$ die Poldistanz des Elementes $d\sigma_\varkappa$ bezeichnet*). Die Anzahl der von dem *Cylinder* beherbergten $\varkappa$-Molecüle verhält sich zur Anzahl *sämmtlicher* $\varkappa$-Molecüle (14.) wie das Volumen $\omega U\tau \cos\vartheta_\varkappa$ des Cylinders zum Volumen v des ganzen Gases, und ist also

$$(15.)\qquad = \frac{n\,d\sigma_\varkappa}{4\pi}\,\frac{\omega U\tau \cos\vartheta_\varkappa}{v}.$$

Jedes dieser Molecüle schlägt gegen die Wand ω unter dem Einfallswinkel $\vartheta_\varkappa$ mit der Geschwindigkeit U. Nimmt man also an, dass jedes solches Molecül wie eine elastische Kugel sich verhält, welche unter demselben Winkel und mit derselben Geschwindigkeit von der Wand reflectirt wird, so übt jedes der Molecüle (15.) auf die Wand eine Kraft aus, deren normale Componente

$$(16.)\qquad = 2\mu U \cos\vartheta_\varkappa$$

ist. Folglich ist die von all' jenen Molecülen (15.) auf die Wand ω ausgeübte Kraft

$$(17.)\qquad = \frac{n\,d\sigma_\varkappa}{4\pi}\,\frac{\omega U\tau \cos\vartheta_\varkappa}{v}\,2\mu U \cos\vartheta_\varkappa.$$

Dieser Ausdruck (17.) repräsentirt somit denjenigen Theil der zu berechnenden Kraft $p\omega\tau$, welcher herrührt von den $\varkappa$-Molecülen. Ein ähnlicher Ausdruck ergiebt sich für denjenigen Theil der Kraft, welcher von den $\varkappa'$-Molecülen herrührt. Etc. etc.

Wir erhalten daher die ganze Kraft $p\omega\tau$, sobald wir den Ausdruck (17.) über alle Elemente $d\sigma_\varkappa$ der inneren Halbkugel summiren, indem wir auf diese Weise alle Molecüle erschöpfen, welche zu jener Kraft etwas beitragen. Denken wir uns also $d\sigma_\varkappa$ von zwei Parallelkreisen $\vartheta_\varkappa$ und $\vartheta_\varkappa + d\vartheta_\varkappa$ und von zwei Meridianen $\varphi_\varkappa$ und $\varphi_\varkappa + d\varphi_\varkappa$ begrenzt und setzen wir demgemäss $d\sigma_\varkappa = \sin\vartheta_\varkappa d\vartheta_\varkappa d\varphi_\varkappa$, so wird:

---

*) Es ist nämlich der Cylinder begrenzt von einem mit dem Kegel $\varkappa$ parallelen Cylindermantel und von zwei einander parallelen schiefen Querschnitten, deren einer durch ω dargestellt ist. Demgemäss ist die Basis des Cylinders $= \omega$; und andererseits ist seine Höhe gleich der Projection von $U\tau$ auf die Normale von ω, d. i. $= U\tau \cos\vartheta_\varkappa$.

$$(18.) \qquad p\,\omega\,\tau = \frac{n}{4\pi}\frac{\omega U \tau}{v} 2\mu U \int_0^{\frac{1}{2}\pi}\int_0^{2\pi} \cos^2\vartheta_x \sin\vartheta_x d\vartheta_x d\varphi_x\,.$$

Das Integral selber ist $= \frac{2\pi}{3}$; folglich*):

$$(19.) \qquad p\,\omega\,\tau = \frac{n\mu U^2 \omega \tau}{3v},$$

mithin (vgl. Clausius II, pg. 251):

$$(20.) \qquad p = \frac{n\mu U^2}{3v},$$

oder mit Rücksicht auf (13.):

$$(21.) \qquad vp = \frac{2}{3} T_f.$$

Diese Formel (21.) ist mit der Formel des *Mariotte-GayLussac*'schen Gesetzes (6.) in voller Uebereinstimmung, sobald man zugiebt, dass

$$(22.) \qquad T_f = \frac{3}{2}\mathfrak{A}(C_p - C_v)(a + t)$$

sei. Mit andern Worten: *Aus der Krönig-Clausius'schen Theorie ergiebt sich das Mariotte-GayLussac'sche Gesetz, sobald man annimmt, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Gasmolecüle proportional sei der absoluten Temperatur.*

Bezeichnen wir die *ganze* lebendige Kraft der Gasmolecüle mit T, so ist nach (12.):

$$(23.) \qquad T = E - \mathsf{B},$$

---

*) Dass die Formel (19.) der Anforderung der *Homogenität* entspricht, lässt sich leicht zeigen. Bezeichnet nämlich ϱ den mittleren Molecularabstand, so ist $v = n\varrho^3$; wodurch die Formel (19.) übergeht in:

$$p\,\omega = \frac{\mu U^2 \omega}{3\varrho^3} = \mu g \frac{U^2 \omega}{3 g \varrho^3}.$$

Der Bruch $\frac{U^2\omega}{3g\varrho^3}$ ist aber eine *reine Zahl*; denn sein Zähler sowohl wie auch sein Nenner sind dargestellt durch ein Product von vier Längen. Die Formel sagt also aus, dass der auf ein gegebenes Element ω während der Zeiteinheit ausgeübte Druck $p\,\omega$ gleich sei dem Gewicht μg des einzelnen Molecüls, dieses Gewicht noch multiplicirt mit einer gewissen Zahl.

also mit Rücksicht auf (7.)

(24.) $$T = \mathfrak{A} C_v (a + t) + \mathsf{A} - \mathsf{B}.$$

Durch Division von (22.) und (24.) folgt:

(25.) $$\frac{T}{T_f} = \frac{2 C_v}{3(C_p - C_v)} + \frac{2(\mathsf{A} - \mathsf{B})}{3\mathfrak{A}(C_p - C_v)} \frac{1}{a + t};$$

und diese Formel verwandelt sich, sobald man die Constante $\mathsf{A} - \mathsf{B}$ als Null annimmt, in die von *Clausius* gegebene Formel (Clausius II, pg. 258):

(26.) $$\frac{T}{T_f} = \frac{2 C_v}{3(C_p - C_v)} = \frac{2}{3(k - 1)},$$

wo $k = \frac{C_p}{C_v}$ ist. Mag man übrigens der Annahme $\mathsf{A} - \mathsf{B} = 0$ beipflichten oder nicht, im einen wie im andern Falle ist $\frac{T}{T_f}$ verschieden von 1. Die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen repräsentirt also noch nicht die *ganze* lebendige Kraft des Gases. Mit andern Worten: *Ausser der fortschreitenden Bewegung des Gasmolecüls sind nothwendiger Weise noch andere Bewegungen anzunehmen, vielleicht eine rotirende Bewegung oder eine schwingende Bewegung der das Molecül constituirenden Atome.*

Die Formeln (25.), (26.) können zusammengefasst werden zu der *einen* Formel:

(27.) $$\frac{T}{T_f} = \Gamma + \frac{\Delta}{a + t},$$

wo Γ, Δ Constanten sind, von denen die letztere $= 0$ ist, falls man sich für (26.) entscheidet. Hieraus folgt:

(28.) $$\frac{T - T_f}{T_f} = (\Gamma - 1) + \frac{\Delta}{a + t},$$

wo T_f die lebendige Kraft der fortschreitenden und $T - T_f$ diejenige der anderweitigen Bewegungen vorstellt. *Die Krönig-Clausius'sche Theorie nöthigt also zu der Annahme, die man schwerlich ohne Weiteres zugeben wird, dass diese beiden lebendigen Kräfte in der durch* (28.) *dargestellten gegenseitigen Beziehung stehen**).

---

*) Vgl. *Jochmann's Beiträge zur Theorie der Gase*, pg. 32. *Jochmann* hat daselbst $\mathsf{A} - \mathsf{B} = 0$, mithin auch $\Delta = 0$ vorausgesetzt.

§ 3.

Einwände gegen die Theorie der molecularen Stösse.

Jochmann hat in seinen „Beiträgen zur Theorie der Gase“ gegen die *Krönig-Clausius*'sche Theorie der molecularen Stösse folgende Einwände erhoben:

Erster Einwand. — Jene Theorie ist bis jetzt noch den Nachweis schuldig, warum die Bedingung des Wärmegleichgewichts zwischen zwei heterogenen Körpern darin besteht, dass die mittlere lebendige Kraft der Molecüle in beiden Körpern gleich gross ist.

Zweiter Einwand. — Die *Krönig-Clausius*'sche Theorie ist nicht im Stande, über die *Fortpflanzung des Schalles* in gasförmigen Medien genügende Rechenschaft zu geben. Ausführlicher hat sich *Jochmann* über diesen Einwand in Pogg. Annal. Bd. 108, pg. 159, explicirt, ungefähr mit folgenden Worten:

Die bisher der Aëromechanik zu Grunde gelegte Vorstellung vom Druck der Gase beruht wesentlich auf der Annahme einer gegenseitigen Abstossung der Gasmolecüle. Da die *Krönig-Clausius*'sche Hypothese diese Basis umstösst, so ist es ihre Sache, die auf derselben begründeten Gesetze von Neuem herzuleiten. Hat man bisher in der Aërostatik das *Mariotte*'sche Gesetz als eine Erfahrungsthatsache hinnehmen müssen, die nicht weiter erklärt, d. h. auf noch einfachere Grundvorstellungen zurückgeführt werden konnte, so befindet sich die neue Hypothese den aërodynamischen Problemen gegenüber in einer noch viel schlimmeren Lage. So ist z. B. klar, dass die bisherige Ableitung der Gleichungen der Schallbewegung nicht nur nicht zulässig bleibt, sondern überhaupt keinen Sinn mehr hat. Beschränken wir uns auf den einfachsten Fall der linearen Schallbewegung, so ist zur Ableitung dieser Gesetze vor Allem die hydrodynamische Grundgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{q}\frac{\partial p}{\partial x}$$

---

und sagt demgemäss, die *Krönig-Clausius*'sche Theorie nöthige zu der Annahme, dass der Quotient der lebendigen Kräfte T_f und $T - T_f$ *constant* sei.

erforderlich, welche in Verbindung mit der Continuitätsgleichung und der bekannten Relation zwischen Druck und Dichtigkeit, unter Voraussetzung kleiner Condensationen, die bekannte Differentialgleichung liefert. Hier bezeichnet t die Zeit, u die Geschwindigkeit parallel der x-Axe, q die Dichtigkeit, und p den Druck. Jene hydrodynamische Grundgleichung sagt aus, dass das Product der Masse und Beschleunigung eines zwischen zwei unendlich nahen parallelen Ebenen enthaltenen Elementes gleich ist der Summe der bewegenden Kräfte, welche dasselbe von beiden Seiten erleidet, nämlich gleich der Summe der Kräfte $p\omega$ und $\left(-p+\frac{\partial p}{\partial x}dx\right)\omega$, wo ω den Querschnitt des die Gasmasse begrenzenden Cylinders bezeichnet.

Dass diese ganze Schlussweise bei Annahme der *Krönig-Clausius*'schen Theorie ihren Halt verliert, ist ohne Weiteres einleuchtend. Denn diese Theorie giebt zwar Rechenschaft über den Druck des Gases gegen eine äussere Wand, nicht aber über den Druck der Gastheilchen gegeneinander. Dieser letztere, der sogenannte *innere* Druck wird bei Annahme der *Krönig-Clausius*'schen Theorie in einem *vollkommenen* (idealen) Gase gar nicht existiren, und andererseits in einem *wirklichen* Gase eine im Vergleich zum *äussern* Druck sehr kleine Grösse sein, von derselben Ordnung wie die Abweichungen von *Mariotte-GayLussac*'schen Gesetz.

Dritter Einwand. — Man stösst bei Annahme der *Krönig-Clausius*'schen Theorie auf die Schwierigkeit, dass die *Wärme*-bewegung von der *fortschreitenden* Bewegung überhaupt nicht zu unterscheiden ist; dieselbe führt bei der Ausströmung eines Gases in einen luftleeren oder luftverdünnten Raum zu Consequenzen, welche mit der Erfahrung in Widerspruch stehen.

Widerlegung dieser Einwände. — Von diesen Einwänden scheint der zweite durch *Maxwell's*, und der dritte durch *Clausius'* eigene Untersuchungen beseitigt zu sein. [Vgl. *Maxwell: On the dynamical theory of gases*, Transactions of the Royal Society of London, Mai 1866, pg. 49; und andererseits *Clausius* II, pg. 277: *Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper*.] Immerhin aber wird man einräumen müssen, dass